

DESSULFURIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS POR PERVAPORAÇÃO USANDO  
MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTAS DE POLI(URETANO)

Rafael Aislan Amaral

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges  
Alberto Claudio Habert

Rio de Janeiro  
Junho de 2014

DESSULFURIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS POR PERVAPORAÇÃO USANDO  
MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTAS DE POLI(URETANO)

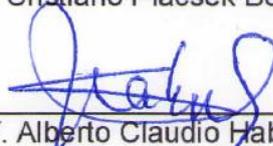
Rafael Aislan Amaral

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:



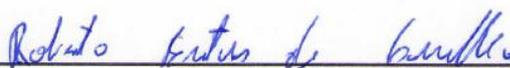
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.



Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.



Prof. Marco Di Luccio, D.Sc.



Dr. Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc.



Dr. Carlos Alberto de Araujo Monteiro, D.Sc.



Dr. Marcelo Edral Pacheco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2014

Amaral, Rafael Aislan

Dessulfurização de Combustíveis por Pervaporação Usando Membranas Anisotrópicas Compostas de Poli(uretano)/ Rafael Aislan Amaral. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVII, 137 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Claudio Habert

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 121-129.

1. Membranas de poli(uretano). 2. Dessulfurização por pervaporação 3. Extrusão quádrupla I. Borges, Cristiano Piacsek, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*A minha fonte inspiradora Patrícia Renaldo,  
Aos meus pais, Diléia e Marcus,  
A minha avó, Matildes,  
A Deus!*

## AGRADECIMENTOS

À minha esposa amada e eterna fonte inspiradora, Patrícia Renaldo, pelo amor, carinho e apoio.

Aos meus pais Dilcéia e Marcus, pelo amor e confiança que vocês têm depositado em mim. Aos meus avós Sílvio (in memmorian) e Matildes, por terem construído a pessoa que sou hoje.

À minha sogra Denise e ao meu sogro Jader, pelo apoio e carinho.

Agradeço a meus grandes orientadores Cristiano Borges e Claudio Habert, pela orientação e amizade na realização deste trabalho, que não seria possível sem a presença de vocês.

A todos do PAM que compartilharam comigo amizade, conhecimento e troca de ideias.

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

DESSULFURIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS POR PERVAPORAÇÃO USANDO  
MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTAS DE POLI(URETANO)

Rafael Aislan Amaral

Junho/2014

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges  
Alberto Claudio Habert

Programa: Engenharia Química

Membranas poliméricas de poli(uretano) na geometria plana e fibras ocas foram produzidas com sucesso para serem aplicadas na dessulfurização por pervaporação de correntes líquidas de hidrocarbonetos, apresentando os maiores valores de fator de enriquecimento (acima de 23) já reportados na literatura. O poli(uretano) foi o polímero base escolhido para o preparo dessas membranas, por apresentar uma grande variedade de grupos funcionais, permitindo a flexibilidade de combinar transporte desejável, propriedades térmica, química e mecânica. Também foram adicionadas cargas inorgânicas na matriz polimérica para avaliar o seu desempenho na dessulfurização por pervaporação. A presença de carvão ativado na matriz promoveu um aumento de fluxo de permeado acima de 60%, quando comparado ao desempenho da membrana constituída por poli(uretano) puro. Foram produzidas fibras ocas de poli(uretano) com morfologia isotrópica densa, utilizando uma extrusora térmica adaptada, assim como fibras ocas anisotrópicas integrais de poli(uretano) contendo carvão ativado por extrusão tripla. Nesse caso, utilizou-se banho duplo de precipitação e a adição de partículas inorgânicas na solução polimérica melhorou as condições de processamento das fibras produzidas. Além disso, a extrusão simultânea de duas soluções poliméricas e banho duplo de precipitação foi realizada de forma inédita para o preparo de fibras ocas anisotrópicas compostas por meio de uma extrusora contendo quatro orifícios concêntricos. O uso de etanol como banho externo na extrusão quádrupla possibilitou a formação e adesão de uma camada seletiva de poli(uretano) no suporte de poli(éter sulfona), atingindo fator de enriquecimento de 18,47 na dessulfurização por pervaporação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DESULFURIZATION OF FUELS BY PERVAPORATION USING COMPOSITE  
ANISOTROPIC MEMBRANES OF POLYURETHANE

Rafael Aislan Amaral

June/2014

Advisors: Cristiano Piacsek Borges  
Alberto Claudio Habert

Department: Chemical Engineering

Polymeric membranes of polyurethane in hollow fiber and flat sheet geometries were successfully produced to be applied in the desulfurization of hydrocarbons liquid streams by pervaporation. The enrichment factor observed was over 23, the highest already reported in the literature. Polyurethane was chosen for preparing these membranes by presenting a large variety of functional groups, allowing desirable transport, thermal and mechanical properties. Inorganic fillers were also added in the polymer matrix to improve the performance in desulfurization by pervaporation. The presence of activated carbon in the polymer matrix promoted an increase in the permeate flux above 60% when compared to single polyurethane membrane. It was prepared polyurethane hollow fibers with dense isotropic morphology by using an adapted thermal extruder. Integral anisotropic polyurethane hollow fibers containing activated carbon were obtained by triple extrusion. In this case, a double precipitation bath and the addition of the particle in the polymer solution improved the processing conditions. The simultaneous extrusion of two polymeric solutions and double precipitation bath was performed to prepare composite anisotropic hollow fibers through an extruder containing four concentric orifices. The use of ethanol as the external bath in the quadruple extrusion enabled adhesion and formation of a selective layer of polyurethane onto the polyetersulfone support, reaching enrichment factor of 18.47 in desulfurization by pervaporation.

## Sumário

<b>1 Introdução</b> .....	1
1.1 Organização da tese.....	4
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> .....	6
2.1 Fundamentos do processo da pervaporação.....	6
2.1.1 Mecanismo de transferência de massa na pervaporação.....	10
2.1.2 Dessulfurização utilizando a pervaporação.....	16
2.2 Fundamentos e técnicas na fabricação de membranas poliméricas.....	22
2.2.1 Inversão de fases por alteração da composição.....	23
2.2.1.1 Síntese de membranas por precipitação por imersão.....	32
2.2.2 Inversão de fases por alteração da temperatura.....	39
2.2.2.1 Síntese de membranas por precipitação térmica.....	43
2.3 Propriedades, estrutura, processamento e características do poli(uretano).....	46
2.3.1 Elastômeros termoplásticos de PU's (TPU's).....	49
2.3.1.1 Propriedades dos TPU's.....	49
2.3.1.2 Processamento dos TPU's.....	51
2.4 Considerações finais.....	53
<b>3 Materiais e Métodos</b> .....	54
3.1 Preparo de membranas planas por evaporação de solvente.....	54
3.2 Preparo de fibras ocas por separação de fases induzida por não-solvente.....	56
3.2.1 Extrusão tripla.....	57
3.2.2 Extrusão quádrupla.....	60
3.3 Preparo de fibras ocas por separação de fases induzida termicamente.....	64
3.4 Caracterização das partículas.....	67
3.5 Caracterização das membranas poliméricas.....	67
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	67
3.5.2 Análise termogravimétrica.....	68
3.5.3 Análise dinâmico-mecânica.....	68
3.6 Determinação das propriedades de transporte.....	69
3.6.1 Permeação de gases.....	69
3.6.2 Pervaporação.....	71
3.6.3 Composição da carga líquida.....	74
<b>4 Resultados e Discussão</b> .....	76
4.1 Determinação do diâmetro de partículas.....	76
4.2 Membranas planas obtidas por evaporação de solvente.....	78
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	78

4.2.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	81
4.2.3	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	82
4.2.4	Propriedades de transporte.....	84
4.2.4.1	Permeação de gás.....	84
4.2.4.2	Dessulfurização por pervaporação (PV).....	84
4.3	Fibras ocas obtidas por extrusão térmica.....	91
4.3.1	Propriedades de transporte.....	93
4.3.1.1	Permeação de gás.....	94
4.3.1.2	Dessulfurização por pervaporação (PV).....	94
4.4	Fibras ocas obtidas por extrusão tripla.....	97
4.5	Fibras ocas obtidas por extrusão quádrupla.....	101
4.5.1	Dessulfurização por pervaporação (PV).....	115
<b>5.</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b> .....	<b>118</b>
5.1	Conclusões finais.....	118
5.2	Sugestões.....	120
<b>6.</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>121</b>
<b>ANEXO A.</b>	.....	<b>130</b>
<b>ANEXO B.</b>	.....	<b>131</b>
<b>ANEXO C.</b>	.....	<b>133</b>
<b>ANEXO D.</b>	.....	<b>134</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b>	Relação entre a perda de olefinas na redução do nível de enxofre da nafta por hidrodesulfurização. Adaptado de SONG (2003).	2
<b>Figura 2.1:</b>	Esquema de um processo de separação utilizando uma membrana.	6
<b>Figura 2.2:</b>	Resistências encontradas para uma molécula difundir através de uma membrana polimérica. Os índices ( $p$ ), ( $C$ ) e ( $\delta$ ) representam a pressão parcial, concentração e espessura da camada limite, os índices ( $M$ ) e ( $V$ ) correspondem a aos lados da alimentação e permeado. Adaptado de KLOPFER e FLACONNÈCHE (2001).	11
<b>Figura 2.3:</b>	Curva teórica de um experimento de permeação. Coeficiente angular determina a permeabilidade e extrapolação da curva determina a difusão.	14
<b>Figura 2.4:</b>	Isotermas típicas de modos de sorção. (a) modelo de Henry (b) modelo de Langmuir e (c) modelo de dupla-sorção.	15
<b>Figura 2.5:</b>	Representação da mistura binária polímero/solvente. (a) variação de energia livre de mistura com a composição de polímero (b) primeira derivada (c) segunda derivada. Adaptado de MULDER (1996).	25
<b>Figura 2.6:</b>	Representação da separação de fases líquido-líquido em um sistema binário polímero/solvente. Adaptado de MULDER (1996).	26
<b>Figura 2.7:</b>	Diagrama de fases binário polímero/solvente com variação da temperatura. Adaptado de MULDER (1996).	27
<b>Figura 2.8:</b>	Diagramas de fases ternários. (a) Representação da separação de fases para um sistema ternário polímero/solvente/não-solvente (b) representação de um diagrama de fases ternário a uma temperatura constante. Adaptado de MULDER (1996).	28
<b>Figura 2.9:</b>	Representação dos prováveis caminhos cinéticos de precipitação em um filme polimérico imediatamente após a sua imersão no banho de precipitação, segundo proposto por REUVERS (1987) (a) separação com atraso (b) separação instantânea.	29

<b>Figura 2.10:</b>	Representação dos quatro principais caminhos cinéticos de precipitação em um filme polimérico imediatamente após a sua imersão no banho de precipitação e a representação de suas morfologias resultantes. Adaptado de CARVALHO (2005).	31
<b>Figura 2.11:</b>	Representação dos possíveis sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar. (a) Filme exposto ao ar (b) Filme nos instantes iniciais da imersão no banho. Nomenclatura: $J_{\text{água}}$ – fluxo de água da atmosfera ambiente, $J_S$ – fluxo de solvente, $J_{NS}$ – fluxo de não-solvente.	33
<b>Figura 2.12:</b>	Representação das transferências de massa na produção de membranas de fibras ocas utilizando uma extrusora anular simples. (a) Representação da seção transversal de uma extrusora anular simples (b) exposição da fibra oca ao ambiente (c) fibra oca imersa no banho externo de precipitação.	35
<b>Figura 2.13:</b>	Representação das transferências de massa na produção de membranas de fibras ocas utilizando uma extrusora anular tripla. (a) Representação da seção transversal de uma extrusora anular tripla (b) exposição da fibra oca ao ambiente (c) fibra oca imersa no banho externo de precipitação.	37
<b>Figura 2.14:</b>	Representação da seção transversal de uma extrusora anular quádrupla para o preparo de fibras ocas de PA/PEI. $F_R$ , $F_{P1}$ e $F_{P2}$ representam frente de reação e frente de precipitação 1 e 2, respectivamente. Adaptado de MERMIER (2010).	39
<b>Figura 2.15:</b>	Efeito do parâmetro de interação Flory-Huggins no diagrama de fases para um sistema polímero-diluyente (LLOYD <i>et al.</i> , 1990).	41
<b>Figura 2.16:</b>	Representação das estruturas formadas a partir de uma mistura polímero-diluyente (a) Estruturas lamelares (b) Estruturas esferulíticas.	42
<b>Figura 2.17:</b>	Mudança no comportamento do diagrama de fases e efeito do parâmetro de interação Flory-Huggins para um sistema polímero-diluyente (LLOYD <i>et al.</i> , 1991)	42
<b>Figura 2.18:</b>	Representação de um segmento rígido e flexível de um PU segmentado. Adaptado de VILAR (2004).	48

<b>Figura 2.19:</b>	Representação dos segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas. Adaptado de VILAR (2004).	48
<b>Figura 2.20:</b>	Recomendações para o processamento de TPU's por injeção térmica (a) perfil de parafuso recomendado para injetora de TPU (b) perfil de temperatura recomendado para a injetora de TPU (VILAR, 2004).	52
<b>Figura 2.21:</b>	Recomendações para o processamento de TPU's por extrusão térmica. (a) parafuso recomendado para extrusão de TPU's (b) perfil de temperatura recomendado para a extrusão (OERTEL, 1985).	53
<b>Figura 3.1:</b>	Detalhe da extrusora anular tripla. (a) perspectiva da extrusora e localização de entrada das soluções (b) seção axial do orifício do banho interno, dos espaços anular da solução polimérica e do líquido externo (c) dimensões do espaço anular em $\mu\text{m}$ .	57
<b>Figura 3.2:</b>	Representação esquemática do sistema utilizado para o processo de fiação utilizando uma extrusora anular tripla.	59
<b>Figura 3.3:</b>	Detalhe da extrusora anular quádrupla. (a) perspectiva da extrusora e localização de entrada das soluções (b) seção axial do orifício do líquido interno, dos espaços anulares das soluções poliméricas e do líquido externo (c) dimensões do espaço anular em $\mu\text{m}$ .	60
<b>Figura 3.4:</b>	Representação esquemática do sistema utilizado para o processo de fiação utilizando uma extrusora anular quádrupla.	63
<b>Figura 3.5:</b>	Sistema de preparo de fibras ocas por extrusão térmica (a) extrusora térmica (b) extrusora anular simples (c) seção axial da extrusora anular simples (d) dimensão do espaço anular em $\mu\text{m}$ (e) esquema de preparo de fibras ocas por inversão térmica.	65
<b>Figura 3.6:</b>	Representação esquemática das diferentes regiões fotomicrografadas durante a caracterização morfológica das membranas.	68
<b>Figura 3.7:</b>	Sistemas de permeação para a determinação da permeabilidade de gás. (a) sistema para membranas planas (b) sistema para fibra oca.	70

<b>Figura 3.8:</b>	Fluxograma da unidade de PV utilizando uma célula de permeação para acondicionamento de membranas na geometria plana.	71
<b>Figura 3.9:</b>	Fluxograma da unidade de PV utilizando um módulo tipo “casco-tubo” para acondicionamento de membranas na geometria fibras ocas.	72
<b>Figura 3.10:</b>	Fluxograma da unidade de PV utilizando um módulo tipo “alça” para acondicionamento de membranas na geometria fibras ocas.	73
<b>Figura 4.1:</b>	Distribuição de tamanho de partículas para diferentes cargas inorgânicas. (a) carvão ativado ( <i>ConoccoPhillips</i> ) (b) carvão ativado ( <i>Vetec</i> ) (c) MoS <sub>2</sub> ( <i>Metalite</i> ) (d) zeólita AgY (e) zeólita 5A.	77
<b>Figura 4.2:</b>	Fotomicrografias das membranas com geometria plana. (a) PL-01 (b) PL-02 (c) PL-03 (d) PL-04 (e) PL-05 (f) PL-06. Obs.: Simbologia apresentada na Tabela 3.1.	80
<b>Figura 4.3:</b>	Análise termogravimétrica das membranas planas produzidas por inversão de fases com evaporação de solvente sem (PL-01) e com a presença de partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06).	81
<b>Figura 4.4:</b>	Análise-dinâmica mecânica das membranas planas produzidas por inversão de fases com evaporação de solvente sem (PL-01) e com a presença de partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06).	83
<b>Figura 4.5:</b>	Efeito da variação do fluxo de permeado com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.	85
<b>Figura 4.6:</b>	Efeito da variação do coeficiente de permeabilidade do 2-metil-tiofeno com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.	86
<b>Figura 4.7:</b>	Efeito da variação do coeficiente de permeabilidade do iso-octano com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.	87
<b>Figura 4.8:</b>	Efeito da variação do fator de enriquecimento com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.	88

<b>Figura 4.9:</b>	Comparação do desempenho de diferentes membranas da literatura com os resultados obtidos neste trabalho. Adaptado de MORTAHEB <i>et al.</i> (2012).	90
<b>Figura 4.10:</b>	Fotomicrografias das membranas de fibras ocas produzidas por extrusão térmica. (a) TE-01 (b) TE-02 (c) TE-03 (d) TE-04 (e) TE-05 (f) TE-06 (g) TE-07 (h) TE-08 (i) TE-09.	93
<b>Figura 4.11:</b>	Efeito da temperatura no fluxo de permeado para as membranas produzidas na forma fibra oca (TE-01) e plana (PL-01).	95
<b>Figura 4.12:</b>	Efeito da variação do fator de enriquecimento com a temperatura para as membranas produzidas na forma fibra oca (TE-01) e plana (PL-01).	95
<b>Figura 4.13:</b>	Efeito da variação do coeficiente de permeabilidade com a temperatura da mistura binária para o módulo de fibras ocas TE-01.	96
<b>Figura 4.14:</b>	Fotomicrografias das membranas de fibras ocas produzidas por extrusão tripla. (a) TRP-01 (b) TRP-02. Banho interno: água/DMF (75/25); Banho externo: etanol/PVP (85/15).	97
<b>Figura 4.15:</b>	Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão tripla com solução de PU contendo carvão ativado. (a) TRP-03. Banho interno: etanol/butanol/PVP (51/34/15); Banho externo: etanol/PVP (90/10). (a) TRP-04. Banho interno: etanol/PVP (90/10); Banho externo: etanol/butanol/PVP (51/34/15).	99
<b>Figura 4.16:</b>	Fotomicrografias das fibras ocas QDP-01 produzidas por extrusão quádrupla. Solução polimérica externa: PU/carvão ativado/DMF/1-butanol (20/5/70/5); Solução polimérica interna: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho externo: etanol; Banho interno: água.	102
<b>Figura 4.17:</b>	Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Solução polimérica externa: PU/DMF (25/75); Solução polimérica interna: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: (a) ausente, QDP-02; (b) etanol, QDP-03; (c) água, QDP-04; (d) etanol/água (50/50), QDP-05.	106

<b>Figura 4.18:</b>	Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Solução pol. ext.: PU/carvão ativado/DMF (22,5/2,5/75); Solução pol. int.: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: (a) ausente, QDP-06; (b) etanol, QDP-07; (c) água, QDP-08; (d) etanol/água (50/50), QDP-09.	108
<b>Figura 4.19:</b>	Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Sol. pol. ext.: PU/carvão ativado/DMF (23,75/1,25/75); Sol. pol. int.: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: (a) ausente, QDP-10; (b) etanol, QDP-11; (c) água, QDP-12; (d) etanol/água (50/50), QDP-13.	111
<b>Figura 4.20:</b>	Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: etanol. (a) Solução externa: PU/Carvão ativado/DMF = 23,75/1,25/78; Solução interna: PES/PVP/NMP = 15/7/78 (QDP-14); (b) Solução externa: PU/Carvão ativado/DMF = 14,25/0,75/85; Solução interna: PES/PVP/NMP = 15/7/78 (QDP-15).	113
<b>Figura 4.21:</b>	Variação do fluxo de permeado com a temperatura para as membranas de fibras ocas QDP-11. <i>Alimentação: nafta sintética.</i>	116
<b>Figura 4.22:</b>	Variação do fator de enriquecimento com a temperatura para as membranas de fibras ocas QDP-11. <i>Alimentação: nafta sintética.</i>	117
<b>Figura B1:</b>	Esquema do módulo de permeação tipo “casco e tubo” contendo membranas de fibras ocas.	131
<b>Figura B2:</b>	Esquema do módulo de permeação tipo “alça” contendo membranas de fibras ocas.	132
<b>Figura C1:</b>	Taxa de aquecimento utilizada para a determinação da composição da nafta sintética.	133

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b>	Classificação das membranas poliméricas.	8
<b>Tabela 2.2:</b>	Faixa de fusão dos diisocianatos e extensores de cadeia que originarão os TPU's (VILAR, 2004).	50
<b>Tabela 2.3:</b>	Propriedades de polióis e correspondentes TPU's (VILAR, 2004).	51
<b>Tabela 3.1:</b>	Composições das soluções poliméricas utilizadas no preparo de membranas planas pela técnica de inversão de fases com alteração da composição.	55
<b>Tabela 3.2:</b>	Condições experimentais e composições das soluções utilizadas para o preparo de fibras ocas produzidas por extrusão tripla.	58
<b>Tabela 3.3:</b>	Condições experimentais e composições das soluções poliméricas utilizadas para o preparo de fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla.	62
<b>Tabela 3.4:</b>	Descrição das condições utilizadas para o preparo de fibras ocas pela técnica de inversão de fases com alteração da temperatura.	66
<b>Tabela 3.5:</b>	Análise detalhada da carga de nafta normalmente tratada nas unidades U-1280 e U-2280.	75
<b>Tabela 3.6:</b>	Composição da nafta sintetizada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE).	75
<b>Tabela 4.1:</b>	Diâmetro médio das partículas inorgânicas utilizadas no preparo de membranas com cargas funcionais.	76
<b>Tabela 4.2:</b>	Perda de massa total e temperatura do início da perda de massa da membrana de poli(uretano), PL-01, e das membranas com partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06)	82
<b>Tabela 4.3:</b>	Temperatura de transição vítrea da membrana de poli(uretano), PL-01, e das membranas com partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06) determinada por análise dinâmico-mecânica.	83
<b>Tabela 4.4:</b>	Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em membrana de PU (PL-01). Testes realizados a 25°C e 5 bar.	84
<b>Tabela 4.5:</b>	O desempenho de diferentes membranas poliméricas com geometria plana na dessulfurização por pervaporação. Adaptado de MORTAHEB <i>et al.</i> (2012).	89

<b>Tabela 4.6:</b>	Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em membrana de PU (TE-01) produzida por inversão térmica. Testes realizados a 25°C e 1 bar.	94
<b>Tabela 4.7:</b>	Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> na fibra oca QDP-01 produzida por extrusão quádrupla. Testes realizados a 25°C e 1 bar.	103
<b>Tabela 4.8:</b>	Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-02 a QDP-05, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e 1 bar.	107
<b>Tabela 4.9:</b>	Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-06 a QDP-09, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e pressão de 3 bar.	109
<b>Tabela 4.10:</b>	Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-10 a QDP-13, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e pressão de 4 bar.	112
<b>Tabela 4.11:</b>	Permeabilidade de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-14 e QDP-15, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e pressão de 5 bar.	114
<b>Tabela 4.12:</b>	Área total de fibras ocas correspondentes a cada módulo confeccionado e espessura da camada seletiva.	115
<b>Tabela 4.13:</b>	Desempenho na dessulfurização por pervaporação das fibras ocas obtidas por extrusão quádrupla. Testes realizados a 23 °C.	115
<b>Tabela A1:</b>	Resultados de calibração para determinação do volume do permeado.	130
<b>Tabela C1:</b>	Tempo de retenção médio na coluna capilar dos componentes na nafta sintética.	133

# 1. Introdução

---

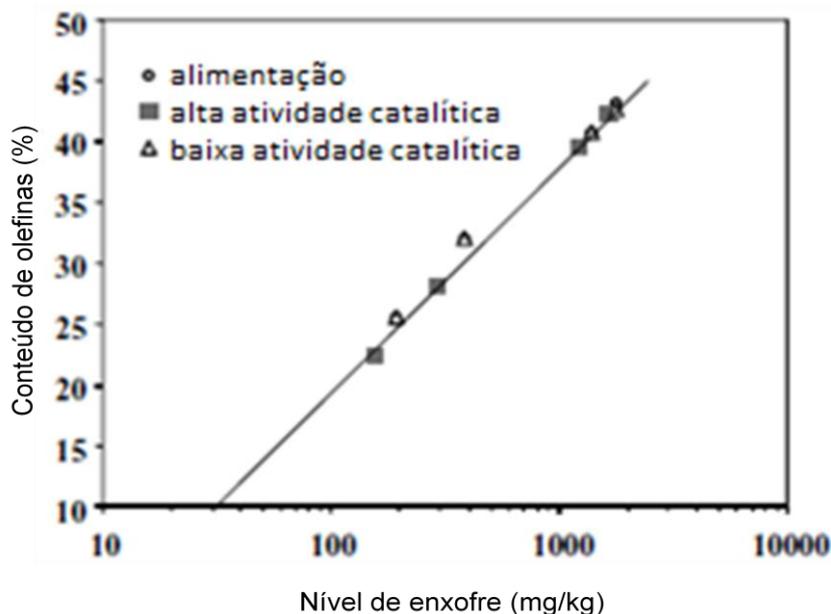
O petróleo apresenta uma composição complexa, sendo constituído basicamente de hidrocarbonetos com diferentes pontos de ebulição. O tipo predominante de hidrocarboneto pode ser utilizado como critério de classificação do petróleo, o qual pode ser parafínico, naftênico, aromático ou misto. Após o processamento do óleo bruto em refinarias, são obtidos vários derivados com inúmeras aplicações. Dentre as impurezas do petróleo, podem-se destacar os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, além de água, sais minerais e outros sedimentos como areia. A presença de compostos sulfurados contribui para a corrosão de dutos e equipamentos, desde sua extração até a refinaria, como também na poluição atmosférica, liberado, principalmente como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), na combustão da gasolina, diesel e querosene. O SO<sub>2</sub> em combinação com o oxigênio atmosférico e a água na forma vapor provoca o fenômeno conhecido como “chuva ácida”. A água da chuva, contendo ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ao atingir a superfície terrestre, contamina os solos e as águas, provocando modificações na sua composição. Estas transformações afetam as cadeias alimentares, destroem vegetações e corroem estruturas metálicas de prédios e construções civis. Concentrações elevadas de compostos sulfurados no ar atmosférico também podem causar problemas respiratórios e irritações nas mucosas e pele de seres humanos. Em virtude dos crescentes problemas ambientais, a implementação de regulamentações mais rígidas, maior fiscalização e atuação dos órgãos reguladores estão sendo adotadas.

No Brasil, cerca de 70% do *pool* de gasolina é constituído por nafta oriunda do processo de craqueamento fluido catalítico (FCC, *Fluid Catalytic Cracking*, em inglês). De modo geral, nesta corrente pode ser encontrado um alto teor de enxofre, tendo em média, 1.000 mg.kg<sup>-1</sup> de compostos sulfurados, dependendo do petróleo e das condições que a originou (PETROBRAS, 2003).

Diante deste cenário se torna necessário uma adequação tecnológica nos processos envolvidos na produção de combustíveis no Brasil a fim de alcançar os valores determinados pela legislação. Para atender às novas especificações estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para os combustíveis, a Petrobras iniciou um intensivo programa de investimentos com unidades de tratamento para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis. Neste ano de

2014, a Petrobras já disponibilizou em todo o território nacional as novas gasolinas “Comum” e “Premium” de ultrabaixo teor de enxofre (UBTE), apresentando teor máximo de enxofre de  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Este índice representou uma redução de 94% em relação ao teor de enxofre das gasolinas anteriormente comercializadas ( $800 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Esta redução foi possível após uma modernização nas refinarias, utilizando a tecnologia de hidrodessulfurização (HDS). O investimento bilionário permitiu à Petrobras especificar os combustíveis, dentro do padrão europeu e norte-americano. (PETROBRAS, 2014)

A HDS é uma tecnologia que consiste na quebra da ligação química carbono-enxofre dos compostos sulfurados pelo hidrogênio, na presença de catalisador, gerando sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e hidrocarbonetos. Esta tecnologia apresenta desempenho acima de 99% na remoção de enxofre, mas é acompanhado pela hidrogenação de olefinas, resultando em perdas de octanagem. Na Figura 1.1 é mostrada uma relação entre o conteúdo de olefinas e o nível de enxofre de uma corrente de nafta, oriunda do processo de hidrodessulfurização, e é possível verificar que para se obter uma nafta com níveis reduzidos de enxofre, ocorre uma redução significativa no conteúdo de olefinas. Além disso, o processo requer grandes investimentos de instalação e operacionais (consumo de hidrogênio, catalisador e energia).



**Figura 1.1:** Relação entre a perda de olefinas na redução do nível de enxofre da nafta por hidrodessulfurização. Adaptado de SONG (2003).

Como alternativa ao processo convencional, membranas poliméricas têm sido utilizadas para promover a dessulfurização de correntes líquidas de hidrocarbonetos e a pervaporação (PV) tem sido o principal processo empregado (LIU *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013; SHA *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2011). No processo da PV, uma mistura líquida em contato com uma das superfícies da membrana se difunde através da mesma, passando ao estado vapor no outro lado.

A eficiência do processo de PV para dessulfurização está relacionada à utilização de membranas com afinidade aos compostos sulfurados. As vantagens deste processo são normalmente características comuns dos Processos de Separação com Membranas (PSM), como, seletividade, baixo custo e simplicidade de operação, equipamentos compactos e modulares e facilidade para o aumento de escala. Quando comparado ao processo convencional de HDS de correntes líquidas de hidrocarbonetos, a PV possibilita a remoção de compostos organosulfurados em condições brandas de pressão e temperatura e dispensa o uso de hidrogênio e catalisadores, tornando o processo mais seguro e com menores custos operacionais (LIU *et al.*, 2014).

A partir da revisão bibliográfica, foi verificado que a dessulfurização de correntes líquidas de hidrocarbonetos por PV tem abordado desde o preparo de membranas com materiais que apresentem maiores seletividade e permeabilidade aos compostos sulfurados e profundamente avaliado as influências das variáveis de processo, como temperatura, pressão de permeado, concentração dos componentes da alimentação e vazão de alimentação. Destas investigações, o uso de membranas na geometria plana tem sido amplamente empregado. Membranas na geometria de fibras ocas são autossuportadas e despontam como a mais interessante do ponto de vista operacional e, portanto, de aplicação em sistemas industriais, por serem acomodadas em dispositivos modulares e de fornecerem uma alta relação de área de membranas por volume de módulo.

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi obter membranas na geometria fibras ocas e avaliar o seu desempenho na dessulfurização de correntes líquidas de hidrocarbonetos pelo processo da PV. Para atingir esse objetivo, inicialmente membranas foram preparadas na geometria plana, para se determinar as propriedades intrínsecas do material. Também foram adicionadas cargas inorgânicas na matriz polimérica para avaliar o seu desempenho na dessulfurização por PV. As fibras ocas foram preparadas em diferentes morfologias: isotrópica densa; anisotrópica

integral e anisotrópica composta, sendo esta última, preparada por meio uma técnica inédita.

Para o preparo das membranas, foi selecionado como polímero base o poli(uretano) (PU). O PU é uma classe de polímeros com uma grande variedade de grupos funcionais, permitindo a flexibilidade de combinar transporte desejável, propriedades térmica, química e mecânica. No Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE), membranas à base de poli(uretano) já foram utilizadas em processos de PV para a separação de misturas água/álcool (PESSOA, 1983) e misturas líquidas orgânicas (CUNHA, 1997) e também utilizadas com sucesso na separação de gases como nas misturas metano/dióxido de carbono (BORGES, 1985) e propano/propeno (DUARTE, 2003).

### **1.1 Organização da tese**

Este trabalho está dividido em 6 capítulos conforme descrição abaixo:

No Capítulo 1 (Introdução) foi apresentada uma contextualização envolvendo os problemas causados pela liberação de dióxido de enxofre na atmosfera, no momento da queima do combustível contendo compostos sulfurados. Além disso, foi discutida a tecnologia convencionalmente empregada na remoção desses contaminantes e a proposta de utilização de membranas poliméricas para promover essa remoção de uma maneira mais eficiente. Os objetivos deste trabalho também foram apresentados neste capítulo.

No Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica) é apresentada a fundamentação teórica dos processos de separação com membranas aplicada para a PV. O estado da arte referente à dessulfurização por PV também é apresentado. Neste trabalho, se busca obter membranas na geometria de fibras ocas para aplicar na dessulfurização de correntes líquidas de hidrocarbonetos por meio do processo de PV, sendo assim, a fim de compreender melhor os fenômenos envolvidos, será dada ênfase às técnicas e fundamentações teóricas no preparo de membranas por inversão de fases com alteração na composição e na temperatura. Por fim, é apresentado uma breve revisão de poli(uretano) que é o polímero base utilizado para o preparo das membranas deste trabalho.

No Capítulo 3 (Materiais e Métodos) são apresentadas as características e propriedades dos polímeros, cargas inorgânicas, solventes e reagentes empregados no preparo das membranas (planas e fibras ocas), seguidos pelos procedimentos de preparo das mesmas e descrição das técnicas utilizadas para caracterização e determinação das propriedades de transporte. Membranas densas, na geometria plana, foram preparadas, uma vez que membranas produzidas nesta morfologia são praticamente isenta de defeitos, sendo assim possível de se determinar as propriedades intrínsecas do material a fim de comparar os resultados obtidos com as fibras ocas, mais propícias a terem a terem defeitos na sua produção, e, por conseguinte, perda de desempenho.

No Capítulo 4 (Resultados e Discussão) são apresentados os resultados referentes ao desenvolvimento de membranas para dessulfurização de hidrocarbonetos líquidos por pervaporação; a caracterização destas membranas e das partículas utilizadas no preparo de membranas com cargas funcionais; as discussões em relação à influência das variáveis de síntese sobre a morfologia e os resultados e discussões das propriedades de transporte envolvendo permeação de gás e pervaporação nas membranas poliméricas.

No Capítulo 5 (Conclusões e Sugestões) são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

No Capítulo 6 (Referências Bibliográficas) são apresentadas as referências que serviram de base para a realização deste trabalho.

## 2. Revisão Bibliográfica

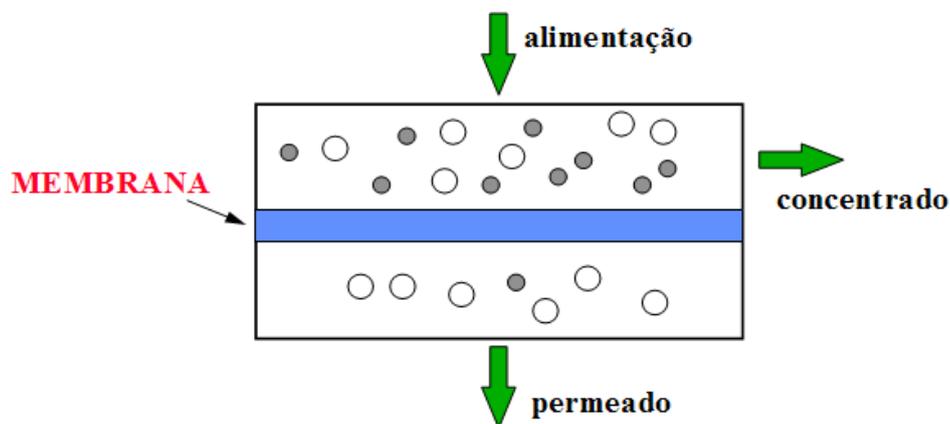
---

### 2.1 Fundamentos do processo da pervaporação

No início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação com membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT *et al.*, 2006).

*“Membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte dos componentes presentes nas fases”* (HABERT *et al.*, 2006).

Nos processos de separação com membranas o material que permeia através da membrana é denominado permeado e a fração retida é denominada concentrado, como pode ser visto pela Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Esquema de um processo de separação utilizando uma membrana.

A seletividade ( $\alpha$ ) é a medida da eficiência da separação e pode ser definida como a relação entre a composição dos componentes de interesse no permeado ( $Y_A/Y_B$ ) e na alimentação ( $X_A/X_B$ ), conforme apresentado na Equação 2.1. O fator de enriquecimento ( $\beta$ ) também é utilizado para representar a capacidade de separação da membrana, sendo definido pela relação entre a composição do componente mais

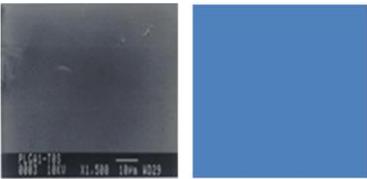
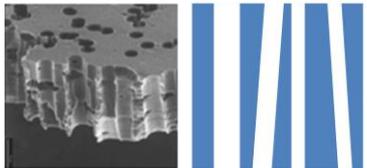
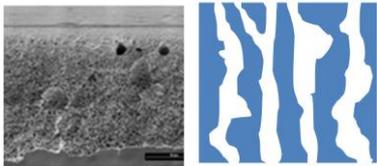
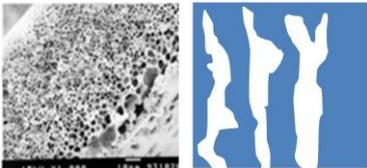
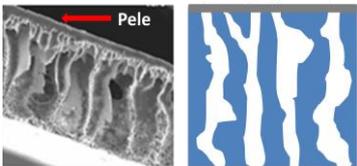
permeável no permeado ( $Y_A$ ) e a composição do mesmo componente na alimentação ( $X_A$ ), conforme apresentado na Equação 2.2.

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (2.1)$$

$$\beta_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad (2.2)$$

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, e são classificadas como porosas quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Além do fato das membranas serem classificadas como densas ou porosas, podem ser classificadas de acordo com o material constituinte e a variação morfológica ao longo da seção transversal, como é apresentado na Tabela 2.1 (HABERT *et al.*, 2006):

**Tabela 2.1:** Classificação das membranas poliméricas.

Morfologia	Característica
<p><b>Isotrópica densa</b></p> 	Densificação em toda seção transversal.
<p><b>Isotrópica porosa</b></p> 	Porosidade regular ao longo da seção transversal.
<p><b>Anisotrópica porosa</b></p> 	Porosidade irregular ao longo da seção transversal.
<p><b>Anisotrópica integral</b></p> 	Densificação na superfície e aumento da porosidade ao longo da seção transversal.
<p><b>Anisotrópica composta</b></p> 	Camada densificada (“pele”) e suporte poroso de outro material.

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores da atividade industrial, abrangendo desde a indústria química, alimentícia, farmacêutica, médica e biotecnológica. Os PSM podem ser classificados de acordo com a força-motriz utilizada no processo: gradiente de pressão total ou parcial; gradiente de concentração e gradiente elétrico. A pervaporação utiliza a diferença de pressão parcial na membrana e a mistura líquida em contato com uma das superfícies da membrana se difunde através da mesma, passando ao estado vapor no outro lado.

Em 1906 Kahlenberg publicou as primeiras observações sobre o transporte de misturas álcoois/hidrocarbonetos através de filmes poliméricos. O termo pervaporação (PV) foi primeiramente introduzido por Kober em um artigo publicado em 1917, no *Journal of the American Chemical Society*, para descrever o fenômeno de “permeação seletiva + evaporação” em testes que consistiam em concentrar soluções aquosas fechadas em balões (HUANG, 1991).

No caso em que os processos de separação têm eficiência limitada, tais como na destilação de misturas azeotrópicas, a PV representa uma alternativa simples e econômica, uma vez que o mecanismo de separação é baseado na diferença das propriedades de sorção e difusão. O transporte na PV é mais complexo que em outros processos com membranas porosas ou inertes em relação aos componentes da mistura, porque a presença do penetrante na membrana pode causar o inchamento da matriz polimérica. Este fenômeno também conhecido como plastificação da membrana reduz a resistência à permeação, aumentando o fluxo difusivo dos componentes mais lentos, por exemplo, e produzindo efeitos de acoplamento.

Por um longo período, a PV foi somente considerada como técnica de laboratório, que somente poderia competir em alguns casos particulares com outros processos de separação. Além disso, a baixa magnitude do fluxo de permeado (atualmente de 0,1 a 5 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) através de filmes totalmente densos reduzia a chance para uma aplicação industrial de larga escala (HABERT *et al.*, 2006).

Esta situação mudou na década de 60, quando o procedimento de inversão de fases foi desenvolvido pelos pesquisadores Loeb e Sourirajan para fabricar membranas anisotrópicas integrais de acetato de celulose. Com esta morfologia de membrana, eles conseguiram aumentar o fluxo de permeado significativamente, mantendo a seletividade em processos de osmose inversa. A partir deste trabalho, diversos autores avaliaram a técnica de PV em vários problemas de separação em escala industrial utilizando membranas desenvolvidas pela técnica de inversão de fases (HUANG, 1991).

Entre 1958 e 1962, Binning e colaboradores (*op.cit in* BAKER, 2004) da *American Oil Company*, realizaram testes de separação de misturas de hidrocarbonetos por permeação através de filmes densos de polietileno previamente reticulado por exposição à irradiação. A reticulação permitiu operar a temperaturas de 150 °C, enquanto o polietileno sem tratamento somente pode operar até a 80 °C. Além

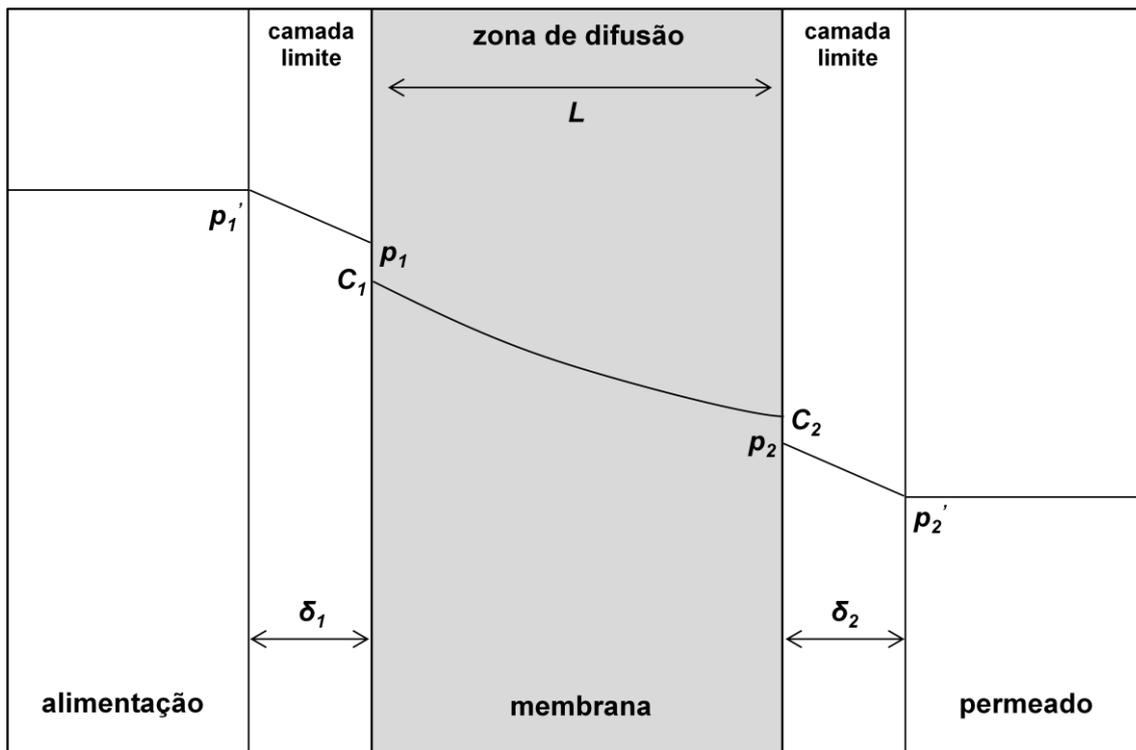
disso, os experimentos mostraram que aromáticos e olefinas permearam mais rápido que parafinas, e que hidrocarbonetos lineares permearam mais rápido que isômeros ramificados. O trabalho dos autores também sugeriu o uso da PV para melhorar o número de octanas da gasolina.

No Brasil, estudos de separação de misturas líquidas orgânicas por PV começaram a ser desenvolvidos no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) do PEQ/COPPE desde o início de suas atividades, no final da década de 60, envolvendo misturas de xilenos (HABERT, 1971; PIERZINSKY, 1973) e fracionamento de naftas (CAMPELO, 1981). A primeira demonstração de aplicação comercial do processo de PV ocorreu em São Paulo, em 1982, com a instalação de uma unidade-piloto de desidratação de etanol, fabricada pela empresa alemã *G.F.T.* Os resultados obtidos demonstraram que o processo apresentou menor custo de energia do que a desidratação convencional por destilação azeotrópica com adição de benzeno (HABERT *et al.*, 2006).

### **2.1.1 Mecanismo de transferência de massa na pervaporação**

O transporte de penetrante através de uma matriz polimérica é usualmente descrito pelo mecanismo de sorção-difusão. De forma geral, conforme ilustrado na Figura 2.2, o transporte pode ser descrito em cinco etapas sucessivas:

1. Difusão através da camada limite no lado da alimentação, correspondendo à fase líquida e com maior pressão parcial ou maior potencial químico;
2. Dissolução dos componentes da fase líquida na matriz polimérica;
3. Difusão das moléculas dentro da matriz polimérica em direção ao lado de menor pressão parcial ou potencial químico;
4. Dessorção das moléculas para a fase gasosa no lado do permeado, com menor pressão parcial ou menor potencial químico;
5. Difusão através da camada limite do lado do permeado.



**Figura 2.2:** Resistências encontradas para uma molécula difundir através de uma membrana polimérica. Os índices ( $p$ ), ( $C$ ) e ( $\delta$ ) representam a pressão parcial, concentração e espessura da camada limite ( $l$ ), os índices (1) e (2) correspondem aos lados da alimentação e permeado. Adaptado de KLOPFER e FLACONNÈCHE (2001).

O fluxo, ( $J$ ), de um penetrante em uma matriz polimérica pode ser definido como a quantidade do componente,  $Q$ , que permeia por uma área de membrana, ( $A$ ), durante um intervalo de tempo ( $t$ ):

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (2.3)$$

A difusão é o processo no qual uma pequena molécula é transferida no sistema devido a movimentos moleculares aleatórios. Sendo assim, é um termo cinético que reflete a mobilidade do penetrante na fase polimérica. A primeira lei de Fick estabelece uma relação linear entre o fluxo da espécie difundindo na membrana e do gradiente de concentração ( $\nabla C$ ) através da membrana:

$$J = -D \cdot \nabla C \quad (2.4)$$

O termo ( $D$ ) é chamado de coeficiente de difusão. No regime permanente e considerando o escoamento unidirecional, a Equação (2.4) se reduz para:

$$J_z = -D \frac{dC}{dz} \quad (2.5)$$

A simplificação é válida quando a espessura da membrana ( $L$ ) é muito menor que as outras dimensões. Se esta condição não é verificada, a difusão nas outras direções não pode ser desprezada.

Nestas condições, durante a permeação de um determinado componente através de uma membrana polimérica, de espessura ( $L$ ) (menor que as outras dimensões), e quando o coeficiente de difusão é constante, a integração da Equação (2.5) fornece:

$$J = \frac{D \cdot (C_1 - C_2)}{L} \quad (2.6)$$

Os termos ( $C_1$ ) e ( $C_2$ ) são as concentrações do permeante em ambas as faces da membrana. A concentração do permeante na matriz polimérica pode ser relacionada com sua pressão parcial na fase fluida por relação similar à lei de Henry:

$$C = S \cdot p \quad (2.7)$$

onde ( $p$ ) é a pressão e ( $S$ ) é o coeficiente de solubilidade. Então, substituindo na Equação (2.6), obtém-se:

$$J = \frac{D \cdot S(p_1 - p_2)}{L} \quad (2.8)$$

Por definição, o produto dos coeficientes de difusão e solubilidade ( $D \cdot S$ ) é considerado como o coeficiente de permeabilidade ( $\Lambda$ ).

No estado transiente, a concentração do penetrante é uma função da posição e do tempo. A segunda lei de difusão de Fick descreve esta condição e, no caso unidirecional, é representada pela Equação (2.9):

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} = \frac{\partial D}{\partial z} \frac{\partial C}{\partial z} + D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.9)$$

$C(z, t)$  é a concentração local do penetrante na posição ( $z$ ) e no tempo ( $t$ ). Esta equação diferencial pode ser integrada, levando em consideração a condição inicial ( $t=0$ ) e as condições de contorno ( $z = 0, z = L$ ). A resolução desta equação fornece o perfil de concentração para diferentes intervalos de tempo.

Para inúmeros sistemas polímero-penetrante, e em condições definidas, o coeficiente de difusão pode ser considerado constante em toda a espessura da membrana, e a Equação (2.9) pode ser simplificada e representa a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.10)$$

Quando a pressão é aplicada em um das faces da membrana, antes de atingir o estado estacionário, o fluxo e a concentração variam com o tempo em todos os pontos dentro da membrana. A quantidade de permeante,  $Q(t)$ , que permeia através da membrana, durante o tempo ( $t$ ), é dado pela integração da segunda lei de Fick:

$$\frac{Q(t)}{L \cdot C_1} = \frac{D \cdot t}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D \cdot n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (2.11)$$

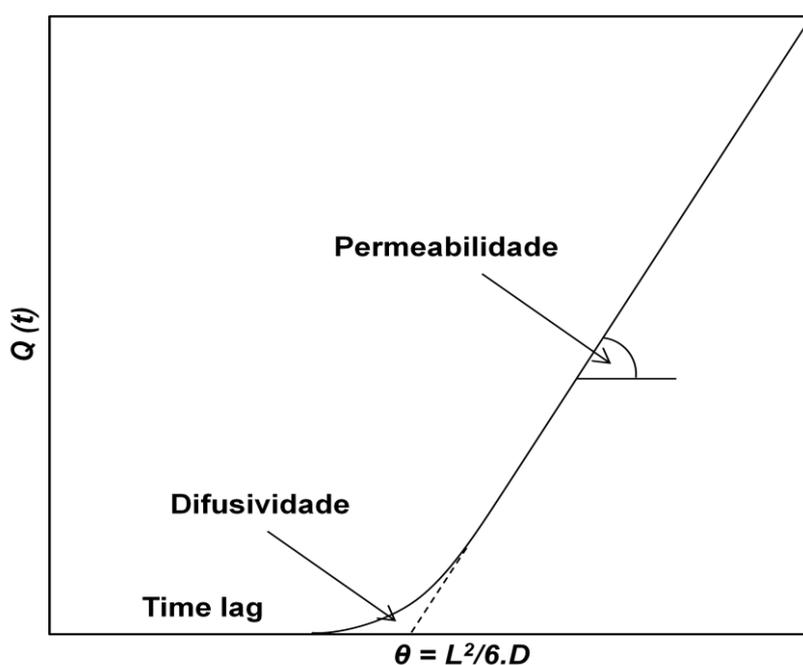
Para intervalos de tempos muito longos, o estado estacionário é atingido e a contribuição do termo exponencial se torna muito pequena. A representação do comportamento de  $Q(t)$  em função do tempo é mostrada na Figura 2.3, observando-se que para tempos mais longos, a relação entre  $Q(t)$  e o tempo pode ser descrita por uma linha reta:

$$Q(t) = \frac{D \cdot C_1}{L} \left( t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (2.12)$$

O tempo relativo à interseção desta reta com o eixo da abscissa é igual a:

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \quad (2.13)$$

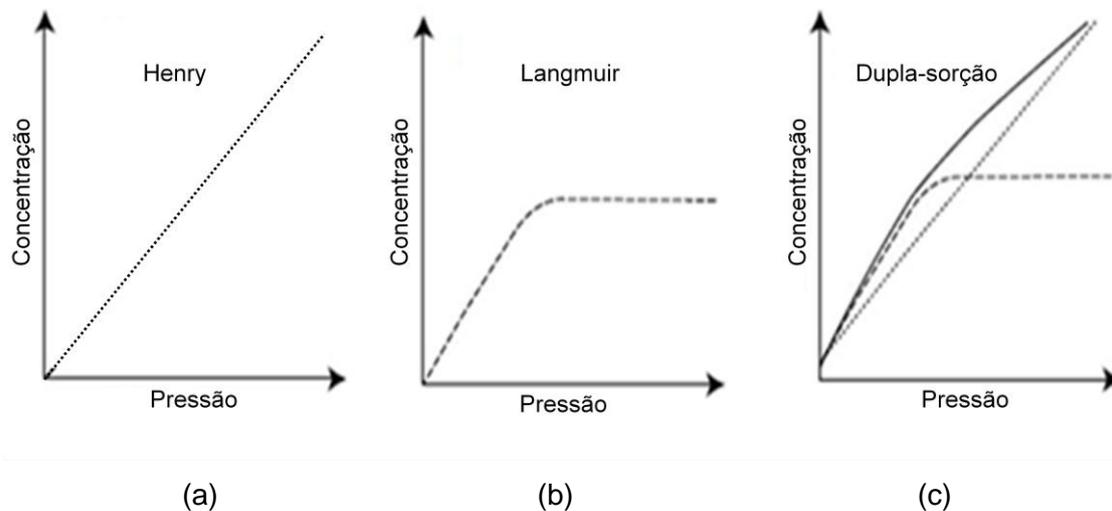
Este tempo, ( $\theta$ ), é chamado “*time-lag*” e representa o tempo necessário para que o perfil de concentração se estabeleça através da espessura da membrana. De acordo com a Equação (2.13), pela determinação deste tempo é possível obter o coeficiente de difusão. O coeficiente de solubilidade pode ser obtido relacionando a permeabilidade com o coeficiente de difusão.



**Figura 2.3:** Curva teórica de um experimento de permeação. Coeficiente angular determina a permeabilidade e extrapolação da curva determina a difusão.

O termo sorção é geralmente utilizado para descrever a dissolução de penetrante na matriz polimérica (CRANK e PARK, 1968; ROGERS, 1985). Este termo inclui a absorção, adsorção, bem como o aprisionamento em microvazios e agrupamento de agregados. A quantidade de moléculas dispersas na matriz polimérica no equilíbrio e seu modo de sorção, em dadas condições, são governados pela termodinâmica do sistema polímero-penetrante, em particular pela natureza e força das interações. A Figura 2.4 representa 3 modelos clássicos de sorção (Henry, Langmuir e dupla-sorção) que serão discutidos neste trabalho. O estudo de misturas

binárias, que não será discutido neste trabalho, é um pouco mais complexo, pois leva em consideração as não-idealidades associadas ao comportamento da fase gasosa e os efeitos de competição de ambos os componentes.



**Figura 2.4:** Isotermas típicas de modos de sorção. (a) modelo de Henry (b) modelo de Langmuir e (c) modelo de dupla-sorção.

No modelo de sorção de Henry, o permeante é considerado ideal e existe uma relação linear entre a concentração de penetrante na membrana e sua pressão parcial:

$$C_D = S \cdot p \quad (2.14)$$

A constante ( $S$ ) é de fato o coeficiente de solubilidade do penetrante no polímero, independente da concentração a uma dada temperatura e a uma correspondente pressão ( $p$ ). Este modelo é válido essencialmente em condições de pressões não elevadas e quando as interações penetrante-penetrante e polímero-penetrante são fracas em relação às interações polímero-polímero.

O modelo de sorção de Langmuir corresponde à predominância de interações polímero-penetrante. As moléculas que difundem ocupam sítios específicos no polímero, como a presença de microcavidades pré-existentes. Quando todos os sítios estão ocupados, uma pequena quantidade de moléculas difundindo podem solubilizar e a concentração de penetrante é então dada por:

$$C_H = \frac{C'_H b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.15)$$

onde ( $C'_H$ ) é uma constante de saturação do vazio, denominada “saturação de Langmuir” e  $b$  uma constante de afinidade do vazio.

O modelo de dupla-sorção estipula que existem duas populações distintas de moléculas difundindo: moléculas dissolvidas no polímero por um processo de dissolução ordinário com uma concentração ( $C_D$ ), e uma segunda população correspondente a moléculas presas por sítios específicos com uma concentração ( $C_H$ ). A concentração total é então dada por:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.16)$$

Os termos ( $C_D$ ) e ( $C_H$ ) correspondem respectivamente aos termos do modelo de Henry e de Langmuir, previamente definidos.

### 2.1.2 Dessulfurização utilizando a pervaporação

Atualmente a PV tem se destacado em diferentes áreas: desidratação de misturas aquosas-orgânicas, remoção de traços de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas e separação de misturas de solventes orgânicos-orgânicos. A dessulfurização da nafta por meio da PV também tem atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos. A nafta contendo compostos sulfurados circula na corrente de alimentação em contato com a membrana. Alguns de seus componentes dissolvem preferencialmente no material polimérico, difundindo através da membrana. Como consequência, as espécies mais permeáveis (compostos sulfurados) passam para a corrente do permeado e as espécies menos permeáveis (hidrocarbonetos) são concentradas na corrente da alimentação. As principais vantagens da tecnologia de dessulfurização por PV encontradas na literatura incluem: manutenção na octanagem do combustível; menor custo de capital e operacional empregado; maior eficiência na dessulfurização; simplicidade no projeto e operação; maior segurança operacional. Após o anúncio da *Grace-Davison Company* sobre o processo *S-Brane*, no ano de 2002, diversas patentes e artigos sobre esta nova aplicação da PV têm sido publicados, principalmente das empresas *Grace-Davison Company*, *ExxonMobil Research and Engineering Company*, *Marathon Oil Company*, *Trans Ionics Company* e

universidades. O processo *S-Brane* utiliza membranas poliméricas seletivas ao enxofre para dessulfurizar correntes de nafta oriundas de unidades de craqueamento catalítico por meio do processo da PV (LIN *et al.*, 2007).

A eficiência da PV na dessulfurização é relacionada principalmente com a afinidade dos compostos sulfurados com a membrana polimérica, entretanto, a principal limitação encontrada tem sido o alto grau de inchamento do polímero em contato com a fase líquida, o qual pode reduzir significativamente a seletividade da membrana. Para evitar este problema tem se avaliado diferentes formas de melhorar as membranas para a dessulfurização como promover a reticulação das cadeias poliméricas, utilizar misturas poliméricas e uso de cargas inorgânicas na matriz polimérica (MORTAHEB *et al.*, 2012).

No trabalho de LIU *et al.* (2014), membranas de copolímero poli(éter-b-amida) (PEBAX) foram espalhadas em suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno), PEBAX/PVDF, para ser utilizado na dessulfurização por PV da mistura binária de tiofeno/n-heptano e avaliar o comportamento do inchamento da membrana nessa mistura. PEBAX é um copolímero formado por blocos de poli(amida), PA, que fornecem rigidez ao material e por poli(éter) que fornece flexibilidade. Existe uma enorme gama de PEBAX comerciais que fornecem variações nas propriedades mecânicas e químicas do material. Neste trabalho, os autores escolheram o polímero termoplástico com nome comercial PEBAX 2553<sup>®</sup> cuja estrutura apresenta o maior teor de segmentos de poli(éter), o que fornece um aumento na hidrofobicidade do copolímero. Os resultados mostraram que o grau de inchamento aumentou com o aumento do conteúdo de enxofre na alimentação e diminuiu o fator de enriquecimento nos testes de PV. De acordo com os autores, o efeito da solubilidade do tiofeno no material polimérico foi a etapa limitante do processo de PV, uma vez que o tamanho da molécula de tiofeno (0,53 nm) é maior que a molécula de n-heptano (0,43 nm) o que promoveria uma menor taxa de difusão do componente sulfurado na matriz polimérica.

No trabalho de YANG *et al.* (2013) foi avaliado o desempenho da dessulfurização por PV de uma membrana polimérica que sofreu uma auto-reticulação à temperatura ambiente. Uma solução de poli[bis(fenol) fosfazeno] substituída por cloro (Cl-PBPP) foi espalhada em suporte PVDF para formar uma membrana composta (Cl-PBPP/PVDF). Para uma membrana recém-preparada e submetida a um teste de PV com uma mistura binária n-heptano e tiofeno, o efeito comum à maioria das membranas foi observado: aumento do fluxo de permeado e diminuição do fator

de enriquecimento com o aumento da temperatura. Já para uma membrana que ficou armazenada por 14 dias, este efeito não foi observado; o aumento da temperatura veio acompanhado com um aumento no fator de enriquecimento e no fluxo de permeado. Além disso, a membrana que ficou armazenada teve um aumento de 30% no fator de enriquecimento em relação à membrana recém-preparada. Os autores atribuíram este resultado ao fato de que a membrana que ficou armazenada teve tempo suficiente para que houvesse a reticulação completa do cloro com o polímero, aumentando então o desempenho na dessulfurização.

O efeito da adição de silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS<sup>®</sup>) em membrana de poli(dimetil siloxano), PDMS, no desempenho da dessulfurização por PV foi estudado por ZHANG *et al.* (2011). Neste trabalho, foi observado que o aumento do conteúdo de POSS<sup>®</sup> na membrana resultou em um aumento significativo no fator de enriquecimento, e diminuição do fluxo do permeado. Os autores atribuíram este resultado ao aumento da cristalinidade do material com o aumento da quantidade de partícula nanométrica, promovendo uma diminuição no inchamento da membrana polimérica.

No trabalho de XU *et al.* (2010) foram preparadas membranas de PDMS em suporte poroso de cerâmica para serem aplicadas na dessulfurização de uma carga líquida por PV. A ideia da utilização de membranas cerâmicas é que comparado a membranas poliméricas, o suporte cerâmico exibe uma estabilidade térmica, química e mecânica superior, eliminando o grau de inchamento e a resistência ao transporte por compactação do suporte. Os resultados de análise termogravimétrica mostraram um aumento na estabilidade térmica da membrana composta (PDMS/cerâmica) quando comparada à membrana de PDMS.

Em geral, o inchamento excessivo da maioria das membranas preparadas a partir de polímeros hidrofóbicos tem sido um problema no processo de PV para separação de misturas orgânicas. No trabalho de LI *et al.* (2009) foram preparadas membranas poliméricas utilizando uma técnica que possibilitava a segregação superficial de um copolímero hidrofílico em uma membrana hidrofóbica, promovendo uma maior resistência ao inchamento e melhor desempenho na remoção de compostos sulfurados por PV. Neste trabalho, membranas de poli(éter sulfona), PES, sofreram modificações na superfície com a adição de um copolímero formado por uma sequência de poli(óxido de propileno), PPO, e poli(óxido de etileno), PEO. O PPO é um segmento hidrofóbico que se fixou na matriz polimérica, enquanto o segmento

hidrofílico, PEO, aumentou a hidrofiliçidade da superfície da membrana. Os autores relataram que o uso do agente modificador de superfície produziu uma mistura polimérica que proporcionou uma superfície hidrofílica com melhores propriedades de permeação. Os resultados experimentais também mostraram uma concentração ótima do copolímero na membrana no qual o fluxo de permeado e a seletividade atingiram valores máximos. Uma vez que o n-octano presente na carga líquida é hidrofóbico, a estrutura hidrofílica na superfície da membrana reduziu a dissolução das moléculas de n-octano na camada densa da membrana e, conseqüentemente, manteve a seletividade elevada.

CHEN *et al.* (2009) investigaram o uso de membranas de poli(etileno glicol), PEG, em suporte poroso de poli(éter imida), PEI, no processo de dessulfurização de misturas de etil-tioéter/heptano por PV. A influência da quantidade de PEG, temperatura de reticulação, quantidade de agente reticulante e tempo de reticulação na eficiência de separação foram investigadas experimentalmente para aperfeiçoar as condições de preparo das membranas. Na reticulação do PEG, anidrido maleico foi utilizado como agente reticulante e trimetilamina foi utilizada como catalisador. Testes mostraram que o grau de inchamento da membrana não foi maior que 5,5%, mostrando viabilidade para a aplicação de PV. O grau de inchamento também mostrou ser diretamente proporcional com o aumento da temperatura da carga líquida, causando um aumento na solubilidade das substâncias orgânicas, aumentando, conseqüentemente, o inchamento da membrana. O aumento da concentração de etil-tioéter também praticamente não afetou o inchamento da membrana na faixa de concentração de 50 a 500 mg.kg<sup>-1</sup>. Todavia, o aumento da concentração de PEG causou uma queda brusca no fluxo de permeado e um aumento no fator de enriquecimento. Os autores concluíram que a maior concentração de PEG facilitou a reação de reticulação, aumentando a discriminação no transporte dos componentes. A variação da temperatura de reticulação de 30 a 80°C também acarretou na diminuição do fluxo de permeado e aumentou o fator de enriquecimento, indicando o favorecimento da reação de reticulação. Um aumento adicional da temperatura, de 80 a 120°C, não resultou em propriedades de transporte adequadas, observando-se redução acentuada do fluxo de permeado. A presença de agente reticulante também mostrou forte influência no desempenho da PV. O aumento de agente reticulante favoreceu a seletividade, mas diminuiu o fluxo de permeado. Quando a quantidade de agente reticulante excedeu 16% em massa, o fator de enriquecimento apresentou uma diminuição, não ocorrendo melhorias para concentrações mais elevadas. O aumento

do tempo de reticulação também causou efeitos similares ao aumento da temperatura ou da concentração de agente reticulante.

O uso de PEG também foi estudado previamente por KONG *et al.* (2007 e 2008). O método, a caracterização morfológica e o teste de desempenho das membranas com compostos sulfurados foram conduzidos por PV e vários fatores que influenciam o desempenho da membrana foram discutidos neste trabalho. No trabalho de LIN *et al.* (2008), PEG foi misturado com poli(uretano), PU, para produzir membranas para ser aplicado na dessulfurização da gasolina por PV. Os resultados de PV mostraram que o tiofeno foi o principal composto sulfurado a ser removido. Também foi observado um aumento do conteúdo de compostos aromáticos no permeado, o que pode ser atribuído à proximidade ao parâmetro de solubilidade do tiofeno e do composto aromático.

O uso de membranas de PU também foram investigadas por CUNHA *et al.* (2002) na separação de misturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos por PV. Os resultados mostraram um bom desempenho da membrana na PV e os autores atribuíram este resultado ao PU por exibir um menor grau de inchamento à carga líquida e apresentar uma seletividade para os hidrocarbonetos aromáticos. Devido à estrutura amorfa e cristalina o PU mostra excelentes propriedades térmicas, químicas e mecânicas, que o caracterizam como material adequado para a preparação de membranas para aplicações industriais.

O uso de membranas de matriz mista (MMMs) para melhorar o desempenho da dessulfurização por PV também tem sido um assunto de grande interesse científico. Membrana de matriz mista consiste na combinação sinérgica de polímeros orgânicos com cargas inorgânicas. No trabalho de LI *et al.* (2012a e 2012b) foram introduzidas com sucesso nanopartículas de sílica em membranas de PDMS para melhorar o desempenho da dessulfurização por PV da mistura tiofeno/n-octano. Neste estudo se propôs um método inovador incorporando as nanopartículas formadas in-situ homogeneamente na matriz olefínica da membrana, o que melhorou significativamente as propriedades mecânicas da MMMs. Também se observou uma melhora nas propriedades de transporte, proporcionando um aumento no fluxo de permeado acima de 300% com relação à membrana sem nanopartículas e uma ligeira queda no fator de enriquecimento.

No trabalho de SHA *et al.* (2012), MMMs de etilcelulose/fulereno (EC/fulereno) foram preparadas e a remoção de tiofeno da gasolina por PV foi investigada. Os autores relataram que a adição de fulereno na matriz polimérica melhorou a interação entre a membrana e o tiofeno, proporcionando um aumento significativo no fluxo de permeado e no fator de enriquecimento do composto sulfurado. A estabilidade dos materiais também foi avaliada e os resultados mostraram que as membranas contendo fulereno proporcionaram uma maior estabilidade para a membrana.

A remoção de enxofre também foi estudada por LIN *et al.* (2012a e 2012b) utilizando MMMs de poli(imida), PI, contendo zeólitas NaY, AgY e CeY. Para o conteúdo de 4% de zeólita na matriz polimérica de PI o desempenho na capacidade de adsorção do composto tiofênico nas membranas NaY/PI, AgY/PI e CeY/PI foram 2,0, 7,5 e 7,9 miligrama de enxofre por grama de zeólita, respectivamente. Entretanto a capacidade de regeneração foi maior para a membrana NaY/PI com 98%, seguida por AgY/PI com 90% e CeY/PI com 70% de recuperação. O efeito distinto do desempenho da adsorção de MMMs com as zeólitas funcionais foi marcadamente relacionado com as forças de ligação entre o composto tiofênico e as partículas funcionais. Para a membrana contendo zeólitas NaY, a dessulfurização baseia-se na adsorção do composto tiofênico nos canais dos poros das zeólitas, por meio de uma fraca ligação de Van der Waals, causando uma pequena seletividade na adsorção para o enxofre, promovendo um baixo desempenho na dessulfurização. Entretanto para as membranas contendo zeólitas AgY e CeY modificadas por troca de íons o mecanismo de adsorção é diferente. O composto tiofênico pode se ligar com o íon  $Ag^+$  principalmente por meio de ligações  $\pi$ , formando complexos tipo  $\pi$ , enquanto para a zeólita com íon  $Ce^{4+}$ , ocorre por meio da ligação  $\sigma$ , promovendo uma maior intensidade na adsorção e uma menor capacidade de dessorção.

LIU *et al.* (2011) produziram MMMs incorporando microesferas de  $Ag^+/TiO_2$  na matriz polimérica de PDMS e avaliaram o desempenho na dessulfurização de uma mistura n-octano e tiofeno por PV. O fluxo de permeado e o fator de enriquecimento foram simultaneamente melhorados com o aumento da fração da carga inorgânica na membrana. Os autores discutiram os resultados considerando as mudanças na densidade de empacotamento do polímero devido à interação com a partícula inorgânica, bem como a ocorrência de uma reação química reversível entre a  $Ag^+$  e o tiofeno. Resultados similares foram obtidos utilizando microesferas  $Ag^+/SiO_2$  na matriz polimérica de PDMS (CAO *et al.*, 2011).

O efeito de diferentes espécies sulfuradas na dessulfurização por PV foi estudado por ZHAO *et al.*, (2008). Para avaliar a separação de n-heptano em diferentes espécies sulfuradas foram preparadas membranas de PDMS em suporte de PEI. Os principais resultados mostraram que o aumento da concentração de compostos sulfurados praticamente não afetou a seletividade do material, mas ocasionou aumento proporcional no fluxo de permeado. Os compostos sulfurados que apresentaram maiores fluxos de permeado e fatores de enriquecimento na PV foram: tiofeno > 2-metil-tiofeno > 2,5-dimetil-tiofeno > n-butil-mercaptana > n-butil-sulfeto. O fluxo de permeado para todas as misturas binárias avaliadas aumentou com a temperatura, enquanto o comportamento do fator de enriquecimento foi dependente do composto. Para algumas espécies (como 2,5 dimetil-tiofeno e n-butil-mercaptana) observou-se aumento de seletividade da membrana, enquanto para outras (como tiofeno e 2-metil-tiofeno), houve redução. Para a mistura binária n-heptano/n-butil-sulfeto, o fator de enriquecimento praticamente não sofreu alteração com o aumento da temperatura. A inclusão de mais componentes sulfurados na alimentação líquida reduziu ligeiramente o fator de enriquecimento de cada um, sem afetar significativamente seu fluxo de permeado.

## 2.2 Fundamentos e técnicas na fabricação de membranas poliméricas

As membranas ideais para serem aplicadas ao processo de PV devem apresentar as seguintes características:

- a) Membrana com pele densa isenta de defeitos para permitir o transporte pelo mecanismo de sorção-difusão, a fim de se obter eficiência de separação;
- b) Espessura da pele reduzida proporcionando maior fluxo de permeado;
- c) Subcamada porosa para oferecer resistência mecânica à pele e que não ofereça resistência ao transporte dos permeantes.

A técnica que possibilita com maior sucesso a obtenção de membranas com as características citadas acima é a inversão de fases. O preparo de membranas por inversão de fases envolve uma alteração na composição ou temperatura da solução polimérica, tornando-se instável termodinamicamente, dando origem a duas fases: uma concentrada em polímero, que formará a estrutura da membrana, e outra pobre em polímero, que resultará na formação de poros. À medida que a concentração do polímero aumenta, efeitos viscosos dificultam a transferência de massa no sistema, impedindo que o equilíbrio termodinâmico entre as fases seja alcançado, levando à

solidificação da estrutura e formação da membrana. Esse processo de solidificação está ligado a fenômenos como cristalização, gelificação e/ou vitrificação, e depende da natureza físico-química do sistema polímero/solvente. Assim, no preparo de membranas por inversão de fases, a competição em cada camada da solução polimérica entre a separação de fases e efeitos viscosos na fase concentrada em polímero irá definir a morfologia da membrana (BAKER, 2004). Por esta técnica, é possível obter membranas anisotrópicas com pele densa (integral ou composta). No caso do preparo de membranas anisotrópicas integrais, o maior desafio é a obtenção de uma pele densa isenta de defeitos e suficientemente fina. A obtenção de uma pele isenta de defeitos é mais facilmente obtida em membranas compostas produzidas em uma ou duas etapas. Membranas anisotrópicas compostas são produzidas em uma única etapa pelo espalhamento simultâneo de duas soluções poliméricas. Porém o aspecto desafiante é promover a aderência entre as camadas formadas a partir de cada solução, sendo que os fenômenos que promovem tal adesão são ainda pouco compreendidos. A obtenção de membranas compostas por duas etapas é mais simples. O método de recobrimento é o mais comumente empregado. Neste caso, o suporte poroso pode ser imerso em uma solução diluída, sendo posteriormente retirado com velocidade controlada ou a solução é espalhada nesse suporte. Nestes dois exemplos, a pele densa será formada após a evaporação do solvente (CARVALHO, 2005).

### **2.2.1 Inversão de fases por alteração da composição**

Diferentes técnicas para se induzir a instabilidade por alteração da composição em uma solução polimérica levando à separação de fases são encontradas, dentre as principais estão: precipitação por imersão; precipitação por evaporação do solvente; precipitação por evaporação controlada; precipitação na presença de vapores e precipitação empregando dióxido de carbono. Grande parte das membranas poliméricas comerciais são preparadas pela técnica de precipitação por imersão. Esta técnica consiste na imersão da solução polimérica, preparada na forma plana ou cilíndrica (fibras ocas), em um banho de precipitação normalmente contendo um não-solvente. Neste método, o transporte de componentes entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, irá provocar a separação de fases líquido-líquido e posterior precipitação da solução polimérica. Em alguns casos, antes da imersão no banho de precipitação, pode existir uma etapa intermediária na qual o filme polimérico é exposto ao ar ambiente para evaporação parcial do solvente volátil. (MULDER, 1996; BAKER, 2004).

Todos os processos envolvendo inversão de fases por alteração de composição são baseados nos mesmos princípios termodinâmicos, uma vez que o ponto de partida em todos os casos é uma solução termodinamicamente estável, e a qual está sujeita a uma separação de fases quando se altera uma ou mais condições de equilíbrio, como por exemplo, ocorre com o contato com um não-solvente. Com a continuidade do processo de separação líquido-líquido, o aumento da concentração de uma das fases (fase rica em polímero) pode impedir que o equilíbrio entre as mesmas seja alcançado, levando a sua solidificação e posterior formação da membrana. Além da separação de fases líquido-líquido, fenômenos de solidificação como cristalização, gelificação e vitrificação da solução polimérica, e associações entre os componentes presentes na solução podem também ocorrer, induzindo à formação de diferentes estruturas no filme polimérico.

A energia livre de Gibbs ( $G$ ) determina se o sistema está no equilíbrio ou pode ser mudado espontaneamente. Para uma mistura de dois ou mais componentes, a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ) com o subscrito  $m$  para mistura é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.17)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (2.17) contém a variação da entalpia no processo de mistura e o segundo termo expressa a variação da entropia do sistema. Para sistemas poliméricos, a entropia de mistura é muito pequena, o que significa que a solubilidade é determinada pela magnitude e sinal da entalpia de mistura. Para um processo irreversível espontâneo, a energia livre de mistura diminui ( $\Delta G_m < 0$ ) e no equilíbrio é igual a zero, ( $\Delta G_m = 0$ ). Para dois componentes (polímero/solvente) que se misturam espontaneamente, a energia livre de mistura deverá ser negativa.

A separação de fases irá ocorrer quando se provoca um estado termodinamicamente instável, por perturbações na temperatura, pressão ou composição da solução, e seguirá de modo a minimizar a energia livre de mistura. As condições requeridas para que uma solução seja estável termodinamicamente são:

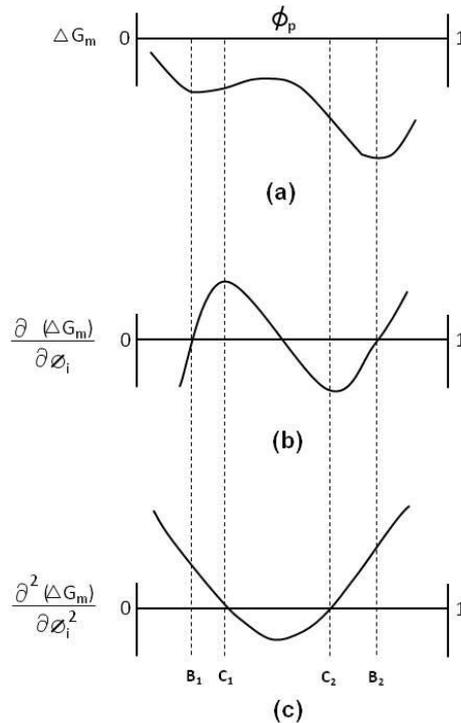
$$\left[ \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial \phi_i} \right]_{T,P,n_j} = \Delta \mu_i < 0 \quad (2.18)$$

$$\left[ \frac{\partial^2 (\Delta G_m)}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,P,n_j} = \frac{\partial(\Delta \mu_i)}{\partial n_i} > 0 \quad (2.19)$$

onde  $(\Delta \mu_i)$  é a variação do potencial químico do componente  $(i)$ , e  $(\phi_i)$  é a fração volumétrica do componente  $(i)$ .

*Misturas binárias*

Para um sistema binário (polímero e solvente), três regiões distintas em função das condições termodinâmicas de estabilidade são possíveis: regiões estáveis, metaestáveis e instáveis. A Figura 2.5 representa esquematicamente a energia livre de mistura e suas derivadas primeira e segunda em função da fração volumétrica de polímero.

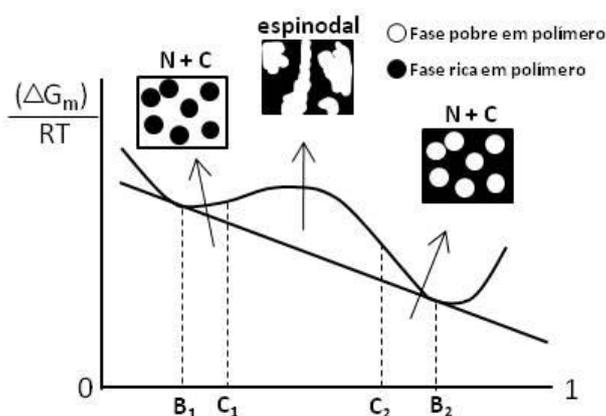


**Figura 2.5:** Representação da mistura binária polímero/solvente. (a) variação de energia livre de mistura com a composição de polímero (b) primeira derivada (c) segunda derivada. Adaptado de MULDER (1996).

A região entre os pontos  $C_1$  e  $C_2$  não satisfaz o critério de estabilidade (a derivada segunda é menor que zero), de forma que esta é termodinamicamente instável. A seção entre os pontos  $B_1$  e  $C_1$  e  $C_2$  e  $B_2$ , embora satisfaçam o critério de estabilidade, apresentam condições favoráveis para a separação de fases

líquido-líquido e são denominadas regiões metaestáveis. Para as soluções cujas composições de polímero se encontram entre 0 e  $B_1$  e entre  $B_2$  e 1, satisfazem todas as condições de estabilidade, sendo estas regiões consideradas estáveis.

O equilíbrio entre as fases rica e pobre em polímero é caracterizado pela igualdade de potencial químico entre estas. Na Figura 2.5, pode ser traçado uma reta tangente à curva de energia livre de mistura representando uma linha de amarração, que liga os pontos de composição das duas fases em equilíbrio, representando os pontos de mínimo. Na Figura 2.6 esta reta é apresentada, ligando os pontos de mínimo. A Figura 2.6 também representa as regiões onde ocorrem os diferentes mecanismos de separação líquido-líquido e como estas fases se apresentam em cada região.

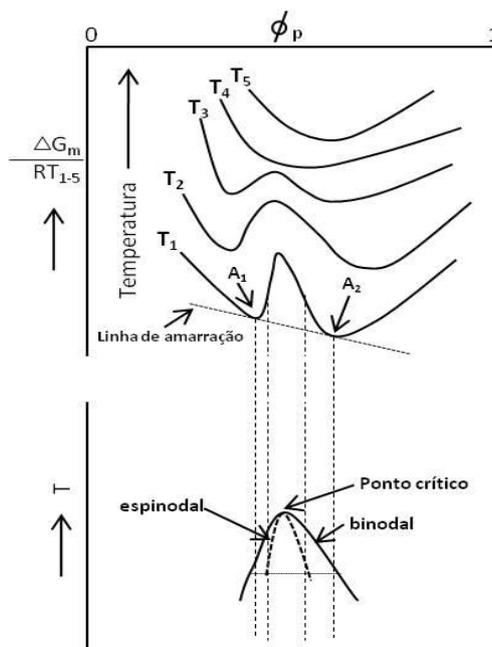


**Figura 2.6:** Representação da separação de fases líquido-líquido em um sistema binário polímero/solvente. Adaptado de MULDER (1996).

A separação em duas fases que posteriormente dará origem a membrana pode ocorrer via três mecanismos distintos: nucleação e crescimento da fase diluída em polímero, nucleação e crescimento da fase concentrada em polímero e separação instantânea ou espinodal. Na separação por nucleação e crescimento da fase diluída em polímero, uma solução concentrada em polímero na região estável entre os pontos  $B_2$  e 1 tem sua composição alterada, e quando atingir a região  $B_2$  e  $C_2$  (região metaestável), a formação de núcleos com composição em  $B_1$  é favorecida, ou seja, núcleos com baixa concentração de polímero. No mecanismo de nucleação e crescimento da fase rica em polímero o processo é idêntico, apenas a composição de polímero na solução está inicialmente na região estável entre 0 e  $B_1$ , e os núcleos formados têm composição em  $B_2$ . Em ambos os mecanismos, após a formação dos primeiros núcleos, devido à diferença de potencial químico entre as fases, haverá transferência de massa entre os núcleos e a solução circundante, fazendo com que

estes núcleos cresçam. A formação de membranas pelo mecanismo de nucleação e crescimento gera poros com pouca conectividade. No mecanismo de separação de fases líquido-líquido instantânea, decorrente de algum processo de transferência de massa (ou calor) muito rápido, soluções com composição inicialmente estável podem ser levadas diretamente para a região de instabilidade, sem que ocorra a formação de núcleos. Nesta situação, a solução se separaria espontaneamente em pequenas regiões interconectadas de alta e baixa concentração de polímero, formando poros com alto grau de interconectividade (BORGES, 1993).

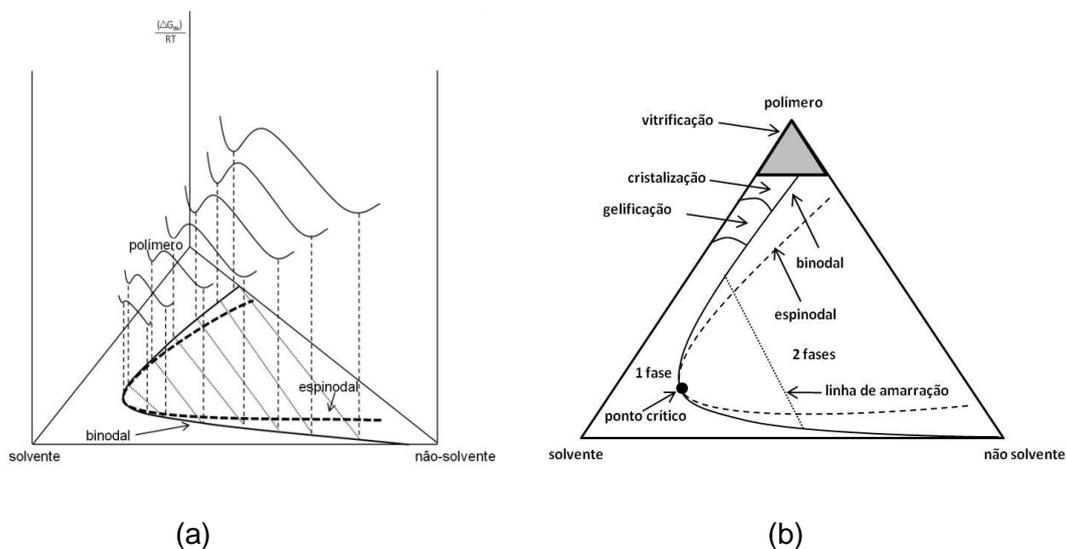
A partir dos diagramas de  $\Delta G_m$  em função da fração volumétrica do polímero, obtido para diversas temperaturas, pode-se construir um diagrama de fases temperatura em função da composição para um sistema binário polímero/solvente, conforme ilustrado na Figura 2.7. Neste caso, a fronteira onde ocorre a separação de fases líquido-líquido é representada pelos pontos correspondentes aos valores mínimos de  $\Delta G_m$ , sendo geralmente denominada de curva binodal. Por outro lado, os pontos de inflexão formam uma curva que delimita a região de instabilidade do sistema, definindo a curva espinodal. Entre as curvas binodal e espinodal encontra-se a região de metaestabilidade termodinâmica. O aumento da temperatura em sistemas poliméricos diminui a região de separação de fases. Ao atingir o ponto crítico não há mais separação de fases em toda a faixa de composição, representada pelos pontos correspondentes aos valores mínimos de  $\Delta G_m$ .



**Figura 2.7:** Diagrama de fases binário polímero/solvente com variação da temperatura. Adaptado de MULDER (1996).

*Misturas ternárias*

O preparo de membranas poliméricas na maioria das vezes consiste de um sistema ternário formado por polímero, solvente e não-solvente obtido pela técnica de inversão de fases por precipitação por imersão. Neste caso pode ser construído um diagrama ternário a partir da variação da energia livre de mistura com as concentrações, para uma determinada temperatura fixa, como mostra a Figura 2.8 (a). Todas as possíveis combinações de composição para os três componentes podem ser esboçadas no triângulo esquemático da Figura 2.8 (b). Os vértices do triângulo representam os componentes puros, os seus três eixos as composições binárias e qualquer ponto dentro do mesmo, as composições ternárias. A fronteira que delimita as regiões onde a separação de fases líquido-líquido ocorre é a curva binodal e delimita a região homogênea (uma única fase) da região onde existem duas fases. Já a curva denominada espinodal delimita as regiões de composições metaestáveis e instáveis. O ponto de encontro da binodal com a espinodal é intitulado de ponto crítico e representa o local onde as composições das duas fases em equilíbrio são iguais. As linhas de amarração definem as composições destas fases em equilíbrio.

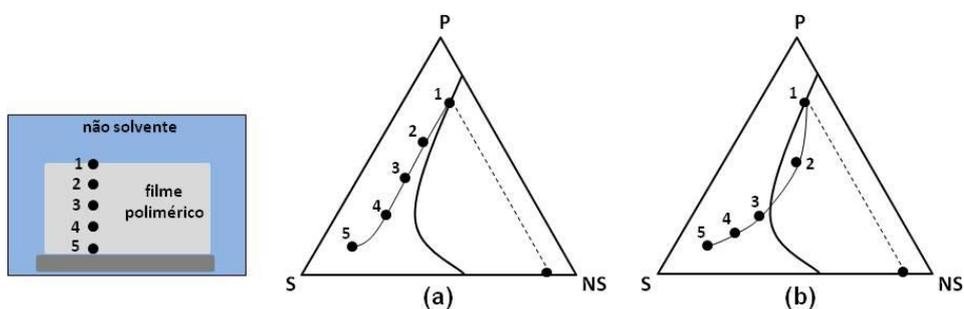


**Figura 2.8:** Diagramas de fases ternários. (a) Representação da separação de fases para um sistema ternário polímero/solvente/não-solvente (b) representação de um diagrama de fases ternário a uma temperatura constante. Adaptado de MULDER (1996).

A área no topo do diagrama triangular representa a região de alta concentração em polímero, sendo o local onde ocorrem os efeitos promovidos por altas viscosidades (cristalização, vitrificação e gelificação) que poderão impedir a continuidade do

processo de separação de fases, promovendo, conseqüentemente, a solidificação da matriz polimérica. Para sistemas ternários, esses fenômenos de solidificação não são tratados separadamente, mas sim em combinação com a separação de fases líquido-líquido. Normalmente, a região de alta concentração polimérica é apenas representada esquematicamente, pois sua determinação não é bem clara, não existindo, ainda, nenhum modelo que possibilite a sua localização precisa e muitas vezes, a cristalização, vitrificação e a gelificação são representadas em conjunto no topo do diagrama triangular de composição, devido à grande dificuldade de suas diferenciações.

As hipóteses mais comumente aceitas para a descrição da transferência de massa em processos de formação de membranas por precipitação por imersão foram propostas por REUVERS (1987). Este autor desenvolveu um modelo matemático para calcular o perfil dinâmico da composição de polímero no interior do filme, desde sua base até a interface com o banho de precipitação, para um intervalo de tempo muito pequeno após a imersão, bem como para intervalos de tempo maiores. Neste trabalho, foi mostrado que é possível diferenciar dois tipos de dinâmicas de precipitação da solução polimérica: instantânea e com atraso. Esses dois regimes de precipitação diferem quanto ao momento da separação de fases líquido-líquido e podem, em princípio, levar a membranas com morfologias completamente diferentes. Na Figura 2.9 é apresentado um esquema dos perfis de composição em função da velocidade de separação de fases imediatamente após a imersão de uma solução polimérica no banho de precipitação, para uma membrana preparada por espalhamento em um suporte apropriado.



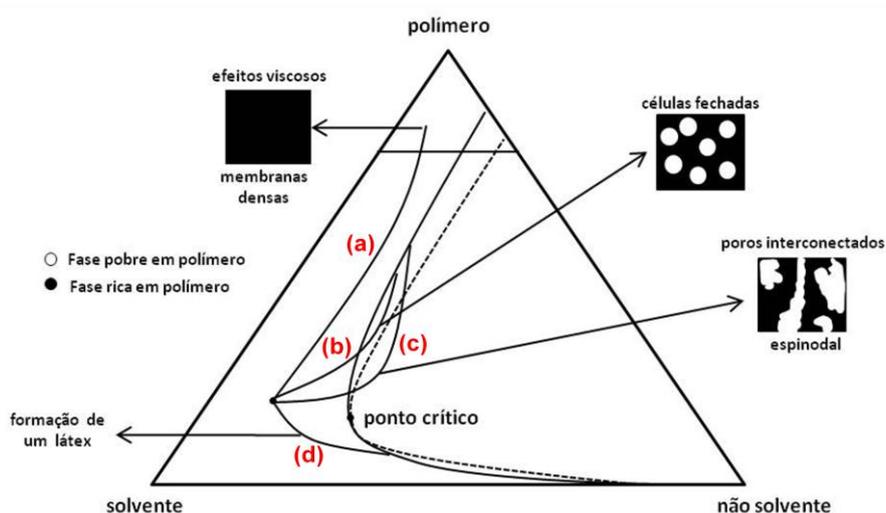
**Figura 2.9:** Representação dos prováveis caminhos cinéticos de precipitação em um filme polimérico imediatamente após a sua imersão no banho de precipitação, segundo proposto por REUVERS (1987) (a) separação com atraso (b) separação instantânea.

Na precipitação com atraso, representada na Figura 2.9 (a), após a imersão, a composição da solução polimérica continua localizada na região estável do diagrama de fases, existindo um determinado tempo finito entre o momento da imersão e o início da separação de fases líquido-líquido. Esta situação ocorre quando a taxa de saída de solvente da solução é maior do que a taxa de entrada de não-solvente, sendo observado, frequentemente, quando o par solvente/não-solvente possui baixa afinidade. Nestas condições de transferência de massa, a concentração de polímero na interface filme/banho aumenta consideravelmente, e isso aproximaria a solução da região de efeitos viscosos, e tornaria possível, até mesmo, a solidificação das camadas superficiais do filme espalhado, sem que haja a separação de fases.

Na precipitação instantânea, esquematizado na Figura 2.9 (b), o caminho cinético da precipitação cruza a binodal no instante da imersão, favorecendo a separação de fases líquido-líquido. Esta situação normalmente ocorre quando o par solvente/não-solvente apresenta alta afinidade, o que, além de promover uma região de estabilidade reduzida, facilita também a rápida transferência de massa entre a fase banho de precipitação e a fase solução polimérica. Devido a este rápido processo de separação de fases, uma camada interfacial com concentração de polímero relativamente elevada é formada, podendo funcionar como uma resistência adicional à transferência de massa entre o banho e as subcamadas do filme polimérico. Assim, os núcleos formados da fase pobre em polímero têm o seu crescimento favorecido, o que resulta em uma subcamada altamente porosa.

Admite-se, então, que as membranas com presença de poros em sua superfície, são formadas pelo processo de precipitação instantânea, ao passo que membranas com pele superficial densa, são produzidas pelo processo de precipitação com atraso. Em ambos os casos, diversos parâmetros são envolvidos na formação de membranas, tais como interações entre os pares de componentes presentes no sistema, tempo de exposição do filme polimérico ao ambiente, composição da solução polimérica, composição do banho de precipitação, e presença de aditivos, entre outros. Os resultados computados por REUVERS (1987) foram confirmados por medidas de transmissão de luz, efetuadas durante o período gasto pela membrana para a sua precipitação completa, sendo assim, os dois diferentes tipos de precipitação podem ser determinados experimentalmente pelo mesmo método empregado pelo autor.

A representação das morfologias resultantes dos principais caminhos cinéticos para um sistema ternário hipotético também podem ser representadas no diagrama ternário, conforme mostrado na Figura 2.10. No caminho a, as taxas de transferência de massa podem levar a solução diretamente à região de efeitos viscosos, sem que haja separação de fases líquido-líquido podendo formar membranas densas. No caminho b, as taxas de transferência de massa favorecem que a separação de fases ocorra na região metaestável, entre as linhas binodal e espinodal, com concentração de polímero maior do que a do ponto crítico. Neste caso, ocorre a nucleação e crescimento da fase diluída em polímero, resultando na formação de regiões diluídas e dispersas em uma matriz polimérica contínua formando membranas microporosas com baixa interconectividade entre os poros. No caminho c, a solução é levada diretamente para a região de instabilidade por algum processo rápido de transferência de massa, separando-se espontaneamente em pequenas regiões interconectadas de alta e baixa concentração de polímero, formando membranas com poros com alto grau de interconectividade, sendo assim, mais permeáveis. Por fim, no caminho d, as taxas de transferência de massa podem fazer com que a composição da solução atinja a binodal abaixo do ponto crítico, originando a nucleação e crescimento da fase concentrada em polímero. Deste modo, não haverá a formação de membranas e sim de um látex de polímero. Este caminho de precipitação ocorre quando a taxa de entrada de não-solvente no filme polimérico for maior que a de saída de solvente deste filme (CARVALHO, 2005).



**Figura 2.10:** Representação dos quatro principais caminhos cinéticos de precipitação em um filme polimérico imediatamente após a sua imersão no banho de precipitação e a representação de suas morfologias resultantes. Adaptado de CARVALHO (2005).

### 2.2.1.1 Síntese de membranas por precipitação por imersão

Em 1960, os pesquisadores Loeb e Sourirajan desenvolveram uma nova geração de membranas que combinavam uma elevada seletividade, característica das membranas densas, com altas permeabilidades, características das membranas porosas. A obtenção dessas membranas, classificadas como anisotrópicas, foi um avanço na época que possibilitou a consolidação industrial da tecnologia de membranas. Atualmente ainda o maior desafio científico no preparo de membranas anisotrópicas é a dificuldade de se obter uma camada densa, ultrafina e ao mesmo tempo seletiva e isenta de defeitos (PEREIRA, 1999; CARVALHO, 2001). Basicamente, as membranas podem ser preparadas na forma plana ou cilíndricas (capilar ou fibra oca). As principais técnicas para a obtenção dessas geometrias são descritas a seguir.

#### *Geometria plana*

O principal método para a obtenção de membranas na forma plana é o da precipitação por imersão. A técnica de espalhamento simples tem sido a mais empregada no preparo de membranas planas do qual consiste basicamente em seis etapas:

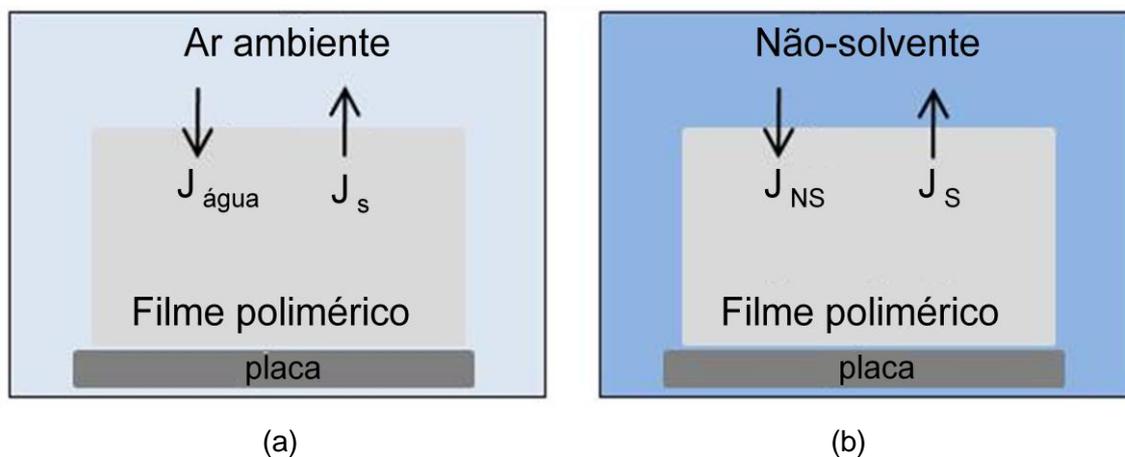
- a) Preparo de uma solução polimérica;
- b) Espalhamento de um fino filme de solução sobre um suporte adequado;
- c) Exposição do filme formado ao ar ambiente (etapa opcional);
- d) Imersão do filme polimérico em um banho de precipitação;
- e) Remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada;
- f) Secagem da membrana obtida.

Em escala laboratorial, a solução polimérica preparada é espalhada com uma faca de espalhamento de espessura regulada que pode variar de 50 a 500  $\mu\text{m}$  sobre uma placa de vidro, metálica ou plástica, funcionando como suporte. Em escala industrial o espalhamento é realizado em papel “*non-woven*” como suportes para o filme e as membranas produzidas são comercializadas aderidas ao mesmo.

Na etapa posterior, o filme polimérico pode ser exposto ao ar ambiente por certo período de tempo. No caso de uma solução com um solvente bastante volátil, a evaporação deste já ocorre durante a exposição ao ambiente, ( $J_s$  esquematizado na

Figura 2.11 (a)), o qual promove um aumento da concentração de polímero nas camadas superficiais, podendo ocasionar uma distribuição assimétrica de polímero ao longo do filme. Neste caso, o tempo de exposição é controlado em função da espessura da pele que se deseja obter. Na situação em que se utiliza um solvente com baixa volatilidade, poderá ocorrer a absorção de água do ar ambiente ( $J_{\text{água}}$  indicado na Figura 2.11 (a)) o qual poderá se aproximar das camadas superficiais da separação de fases líquido-líquido, promovendo a obtenção de superfícies porosas. Dependendo da situação, a exposição ao ar ambiente pode ser considerada como uma etapa opcional no preparo de membranas planas.

Na próxima etapa, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação podendo ser constituído apenas de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura solvente/não-solvente. Devido à diferença de potencial químico do solvente e do não-solvente entre as duas fases colocadas em contato, conforme representado na Figura 2.11 (b), ocorrerá um fluxo de solvente para o banho e um fluxo de não-solvente para a solução polimérica e são função do tempo e da posição. Na maioria das situações, o fluxo de solvente é maior do que o fluxo de não-solvente, o que causa um aumento gradativo da concentração de polímero na interface do filme com o banho de precipitação, reduzindo a transferência de massa, levando a condições em que os efeitos viscosos impeçam que a separação de fases líquido-líquido seja alcançada, sendo a membrana, neste caso, formada por fenômenos de solidificação como gelificação, cristalização e/ou vitrificação.



**Figura 2.11:** Representação dos possíveis sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar. (a) Filme exposto ao ar (b) Filme nos instantes iniciais da imersão no banho. Nomenclatura:  $J_{\text{água}}$  – fluxo de água da atmosfera ambiente,  $J_s$  – fluxo de solvente,  $J_{\text{NS}}$  – fluxo de não-solvente.

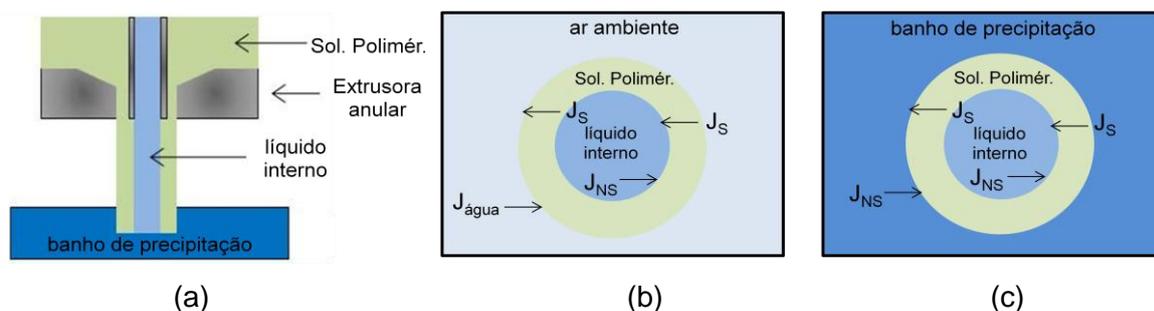
A presença do não-solvente no filme polimérico também pode promover uma imediata separação de fases líquido-líquido, iniciada nas camadas interfaciais e propagada em direção ao suporte. A fase diluída em polímero, que dá origem aos poros, também pode crescer até que o aumento da concentração de polímero leve à solidificação da fase rica, fixando a estrutura da membrana ao longo do filme espalhado. Devido à diferença de massa molar entre o polímero (alta massa molar) e não-solvente e solvente (geralmente de baixa massa molar), a difusão do polímero é considerada nula na etapa de transferência de massa.

Por fim, a membrana formada poderá ser lavada com um não-solvente para a remoção do solvente residual, sendo seca em seguida. O não-solvente mais utilizado comercialmente devido ao seu baixo custo, normalmente é a água, porém, devido a sua elevada tensão superficial, durante a etapa de secagem, os poros poderão se colapsar, alterando a morfologia da membrana. Nesta situação a utilização de solventes com menores tensões superficiais, como é o caso do n-hexano, etanol e glicerol como exemplos, tem sido recomendada em substituição da água (CARVALHO, 2005).

#### *Geometria cilíndrica*

Membranas na geometria de fibra oca são autossuportadas, desta forma, elas podem ser acomodadas em módulos compactos com grande área de membrana, sendo este um importante requisito para aplicação industrial. Membranas nessa geometria podem ser obtidas por extrusão de um polímero fundido ou extrusão (fiação) pela técnica de precipitação por imersão. Atualmente a técnica que tem proporcionado a produção de fibras ocas anisotrópicas tem sido a precipitação por imersão, sendo ainda um desafio obter tal morfologia pela técnica de extrusão de um polímero fundido.

Pela técnica de precipitação por imersão, uma solução polimérica e um líquido interno responsável pela manutenção do orifício interno são bombeados através de uma extrusora anular simples contendo dois orifícios concêntricos (um orifício interno para a saída do líquido interno e um orifício externo para a saída da solução polimérica) em direção a um banho contendo um não-solvente para o polímero base, conforme descrito na Figura 2.12.



**Figura 2.12:** Representação das transferências de massa na produção de membranas de fibras ocas utilizando uma extrusora anular simples. (a) Representação da seção transversal de uma extrusora anular simples (b) exposição da fibra oca ao ambiente (c) fibra oca imersa no banho externo de precipitação.

A transferência de massa da solução polimérica e do banho de precipitação segue os mesmos moldes do que foi descrito para a obtenção de membranas plana, com exceção da existência de dois banhos de precipitação, o que faz com que o transporte difusivo de solvente e de não-solvente entre as diferentes fases colocadas em contato ocorra tanto internamente como externamente.

A distância entre a saída da extrusora anular e a entrada do banho externo de precipitação, define o tempo que o filme polimérico fica exposto ao ambiente, o qual pode modificar a morfologia da fibra oca pela volatilidade de solvente e/ou absorção de água do ar ambiente, situação essa, também verificada no preparo de geometrias planas. O líquido interno, além de manter o orifício da fibra oca, pode modificar a morfologia do material em função de sua composição e natureza química, inclusive, favorecer a densificação da superfície interna formando uma pele densa interna. Dependendo da característica da solução polimérica ou da morfologia desejada o líquido interno poderá ser do próprio não-solvente, de uma mistura solvente/não-solvente, ou mesmo de uma corrente de um gás ou de um líquido inerte, como por exemplo, nitrogênio e glicerol, respectivamente (CARVALHO, 2005).

Diferentemente do espalhamento simples no preparo de geometrias planas, o preparo de fibras ocas caracteriza-se pela presença de três interfaces: filme extrusado/ar ambiente, filme extrusado/banho externo de precipitação, filme extrusado/líquido interno de precipitação, conforme esquematizado nas Figuras 2.12 (b) e (c). A presença de três interfaces possibilita a formação de matrizes poliméricas densas e de macroporos em cada superfície da fibra, promovido pela transferência de massas através dessas interfaces.

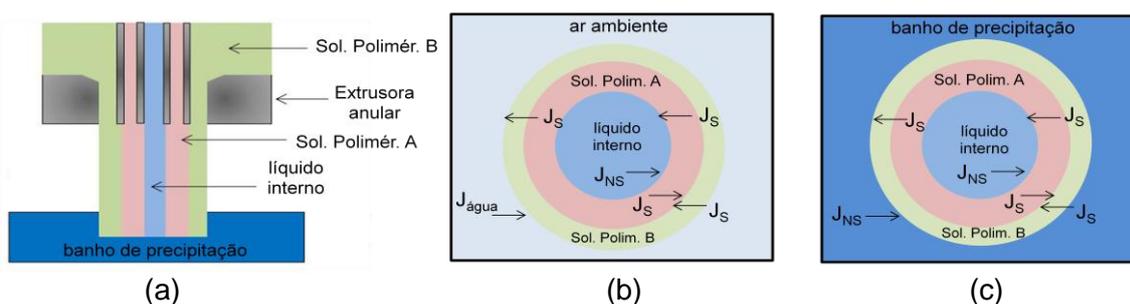
O preparo de fibras ocas muitas vezes também envolve o emprego de um aditivo, podendo ser um segundo polímero na solução polimérica para aumentar a viscosidade da solução para promover a extrusão. Aumentar a concentração do polímero para aumentar a viscosidade não é usual, pois esta condição favorece a formação de membranas com menor diâmetro de poros e com baixa interconectividade entre os mesmos. Na literatura, o uso da poli(vinil pirrolidona), PVP, tem sido uma alternativa para alterar a viscosidade da solução sem diminuir, no entanto, a porosidade da membrana obtida (BORGES, 1993).

Na etapa final, após a precipitação do material, as fibras ocas formadas são submetidas aos mesmos procedimentos de lavagem e secagem que foram descritos no preparo de membranas planas. Inúmeras semelhanças são encontradas no preparo de geometrias cilíndricas e planas, porém o preparo de fibras ocas envolve um número maior de parâmetros operacionais, que intervêm nas forças mecânicas atuando sobre as fibras, e causando efeitos de deformação, de tensão axial de cisalhamento durante a passagem pelo orifício de extrusão, de tensão axial de estiramento pela ação de forças gravitacionais durante a etapa de exposição, além da expansão visco-elástica na saída da extrusora, todas elas influenciando diretamente a morfologia da membrana (CARVALHO, 2005).

Inúmeras dificuldades têm sido encontradas na obtenção de fibras ocas com uma pele densa, ultrafina, suportada sobre estruturas porosas. Para reverter este problema, VAN'T HOF (1988) introduziu o conceito de banho duplo de precipitação na técnica de extrusão através da precipitação por imersão. No primeiro banho de precipitação é utilizado um não-solvente que apresente fraca interação com o solvente e no segundo banho é utilizado um não-solvente que interaja fortemente.

A extrusão simultânea de duas soluções poliméricas também tem sido estudada para obter membranas com uma pele densa, ultrafina e isenta de defeitos, suportada em uma estrutura porosa (PEREIRA, 1999; DUARTE, 2003; CARVALHO, 2005; PEISINO, 2009; MERMIER, 2010; BRAGA Jr, 2011). A obtenção de membranas compostas em uma única etapa torna o processo mais vantajoso economicamente, porém a maior dificuldade enfrentada tem sido a adesão nas diferentes camadas e até mesmo a possibilidade de formação de uma segunda pele entre a interface, o que afetaria as propriedades de transporte das membranas de camada dupla produzidas.

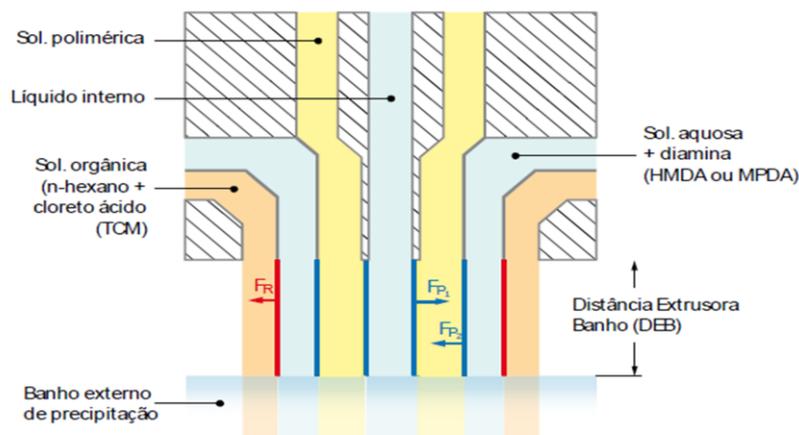
No trabalho de PEISINO (2009) foram obtidas membranas compostas de PU/PES via extrusão simultânea de duas soluções poliméricas para serem aplicadas na remoção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) do gás natural. Os resultados de permeação da mistura de gás mostraram que a pele de PU foi seletiva ao  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Para o preparo da fibra, PEISINO (2009) utilizou uma solução de PU com base éster em solvente tetrahidrofurano (THF) na intenção de promover a formação de uma pele na seção externa da fibra; como suporte foi utilizado uma solução de PES com aditivo PVP e solvente n-metil-2-pirrolidona (NMP); como banho externo foi utilizado como não-solvente água microfiltrada no tanque de precipitação e como líquido interno foi testado água microfiltrada ou uma mistura NMP com água. O PES é um polímero vítreo que apresenta uma boa resistência mecânica, sendo adequado para ser utilizado como suporte para a pele. O PVP é um polímero hidrofílico bastante miscível em solventes orgânicos e após a extrusão e formação da fibra oca ele pode ser removido da matriz polimérica nas etapas de tratamento posteriores de troca de solvente. Para promover a extrusão simultânea das duas soluções, PEISINO (2009) utilizou uma extrusora anular tripla contendo três orifícios concêntricos (um orifício interno para a saída do líquido interno, um orifício intermediário para a saída de uma solução polimérica e um orifício externo para a saída de uma segunda solução polimérica) que promovesse a fiação simultânea das duas soluções. A Figura 2.13 esquematiza a seção transversal de uma extrusora anular tripla típica para obtenção de fibras ocas compostas e as possíveis direções de fluxos dos componentes de baixa massa molar, antes e após a imersão no banho externo de precipitação.



**Figura 2.13:** Representação das transferências de massa na produção de membranas de fibras ocas utilizando uma extrusora anular tripla. (a) Representação da seção transversal de uma extrusora anular tripla (b) exposição da fibra oca ao ambiente (c) fibra oca imersa no banho externo de precipitação.

No resultado obtido por PEISINO (2009), o líquido interno contendo água ou mistura de água/NMP, dependendo do gradiente de concentração, pode-se supor que exista fluxo de NMP da solução do suporte da membrana para o líquido interno, bem como fluxo de água do líquido interno para a solução do suporte. A relação entre os fluxos de água ( $J_{\text{água}}$ ) do líquido interno para a solução do suporte bem como do NMP ( $J_{\text{NMP}}$ ) da solução do suporte da membrana para o líquido interno definiram a velocidade e os mecanismos de precipitação nas camadas internas das fibras ocas sintetizadas. A composição e a viscosidade do líquido interno determinaram as magnitudes desses fluxos. Na interface entre as duas soluções poliméricas, a transferência de massa pode atuar tanto no sentido de favorecer a adesão entre as camadas como também causar a delaminação destas e os fluxos contrários de THF e NMP podem estabilizar a região da interface entre a camada do suporte e da pele, possibilitando maior tempo para que haja interpenetração das mesmas, facilitando a adesão entre as camadas. No trabalho de BRAGA Jr. (2011) também foram obtidas membranas compostas de PU/PES via extrusão simultânea de duas soluções poliméricas, e neste caso, as fibras ocas formadas foram aplicadas para recuperação de hidrocarbonetos voláteis (VOC's). Neste trabalho, vários efeitos que interferem na formação da membrana foram abordados pelo autor e servirá de referência de estudo para o presente trabalho.

No trabalho de MERMIER (2010) foi desenvolvido um método inovador para produzir fibras ocas de PA em suporte de PEI (PA/PEI), com aplicação na nanofiltração e osmose inversa. Para o preparo das fibras ocas, uma extrusora anular completamente inovadora, contendo quatro orifícios concêntricos, foi projetada e usada, a fim de produzir as membranas por inversão de fases e polimerização interfacial simultâneas tendo a camada ativa de PA situada na parte externa da fibra. Com este trabalho o autor introduziu o conceito da técnica de extrusão quádrupla. O preparo envolveu o uso de solução polimérica PEI/PVP/NMP (15/10/75% m/m) como suporte e monômeros 1,6-hexametilenodiamina (HMDA), m-fenilenodiamina (MPDA) e tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM) como reagentes para a formação da pele de PA via polimerização interfacial. A Figura 2.14 detalha as regiões onde as soluções foram inseridas na extrusora anular quádrupla para a formação das fibras ocas.



**Figura 2.14:** Representação da seção transversal de uma extrusora anular quádrupla para o preparo de fibras ocas de PA/PEI.  $F_R$ ,  $F_{P1}$  e  $F_{P2}$  representam frente de reação e frente de precipitação 1 e 2, respectivamente. Adaptado de MERMIER (2010).

Como resultado, MERMIER (2010) conseguiu reduzir o tempo para o preparo da membrana e a quantidade de solventes. A geometria da extrusora anular e a cinética da transferência de massa entre a solução aquosa e polimérica revelaram-se fatores predominantes na adesão da pele e, por conseguinte, no sucesso do processo.

### 2.2.2 Inversão de fases por alteração da temperatura

A técnica de inversão de fases por alteração da temperatura, também conhecida por Separação de Fases Termicamente Induzida (TIPS, em inglês), é normalmente empregada no preparo de membranas microporosas de um sistema binário consistindo de um polímero e um diluente com um alto ponto de ebulição. Diversos diluentes têm sido reportados na literatura, e no trabalho de KIM *et al* (1991) foram estudados o efeito de diferentes diluentes na formação das membranas poliméricas. A técnica envolve o preparo da solução polimérica em uma temperatura elevada e posteriormente submetê-la a um lento ou rápido resfriamento, atingindo um grau de supersaturação que promoverá uma diminuição na solubilidade do polímero no diluente. Além da transferência de massa entre as duas fases líquidas, a taxa de resfriamento envolvida também influencia a morfologia da membrana formada. Até certa temperatura, a fase rica em polímero solidifica por cristalização (poli(etileno), como exemplo), gelificação (acetato de celulose, como exemplo) ou pode passar por uma temperatura de transição vítrea ocorrendo a vitrificação (poli(metilmetacrilato),

como exemplo) (MULDER, 1996). O estudo do processo TIPS tem sido amplamente avaliado em diversos trabalhos de LLOYD e colaboradores (LLOYD *et al.* (1990); LLOYD *et al.* (1991); KIM e LLOYD (1991); LIM *et al.* (1991); KIM *et al.* (1991); ALWATTARI e LLOYD (1991); McGUIRE *et al.* (1993); ALWATTARI e LLOYD (1998)).

As principais vantagens da formação de membranas pelo método TIPS listadas no trabalho de LLOYD *et al.* (1990) são:

- a) O processo TIPS é aplicado para uma ampla variedade de polímeros, incluindo polímeros que devido a sua baixa solubilidade não é possível de se obter membranas pela tradicional técnica de inversão de fases com um não-solvente;
- b) É possível obter membranas com uma variedade de microestruturas;
- c) É possível obter membranas com estruturas microporosa isotrópica. A formação de membranas anisotrópicas também é possível se um gradiente de temperatura no resfriamento é induzido no material;
- d) Como a técnica de separação de fases é termicamente induzida, contrário à técnica de inversão de fases induzida por um não-solvente, existem poucas variáveis que necessitam ser controladas.

Para sistemas nos quais o componente polimérico de uma mistura binária é capaz de cristalizar, o ponto de fusão do polímero pode ser relacionado com o ponto de fusão da mistura baseando-se na teoria de Flory-Huggins, como segue (LLOYD *et al.*, 1990):

$$\frac{1}{T_m} - \frac{t}{T_m^0} = \frac{R \cdot V_u}{\Delta H_u \cdot V_d} (\phi_d - \chi \phi_d^2) \quad (2.20)$$

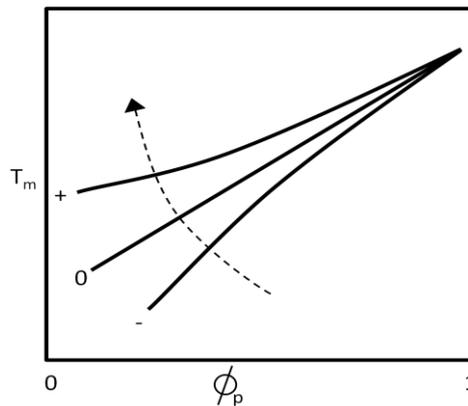
e isolando ( $T_m$ ) temos,

$$T_m = \frac{1}{\frac{R \cdot V_u}{\Delta H_u \cdot V_d} (\phi_d - \chi \phi_d^2) + \frac{1}{T_m^0}} \quad (2.21)$$

onde estão relacionadas as temperaturas de fusão do polímero puro ( $T_m^0$ ) e do mesmo na mistura ( $T_m$ ), a constante universal dos gases ( $R$ ), os volumes molares do monômero do polímero cristalizável ( $V_u$ ) e do diluente ( $V_d$ ), a entalpia de fusão por mol

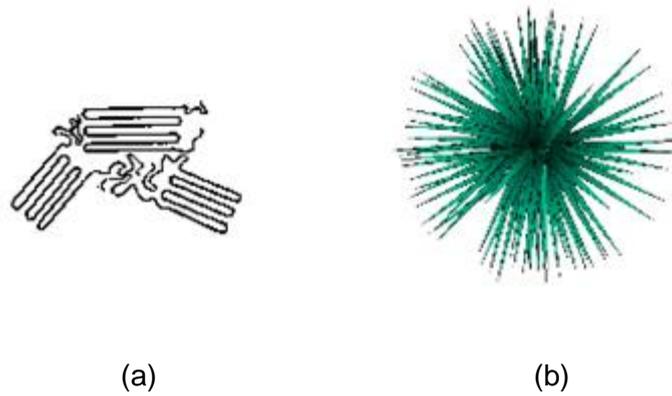
do monômero ( $\Delta H_u$ ), fração volumétrica do diluente ( $\phi_d$ ) e o parâmetro de interação Flory-Huggins ( $\chi$ ).

A partir da Equação 2.21 pode-se construir um gráfico de  $T_m$  em termos de fração volumétrica do polímero,  $\phi_p (= 1 - \phi_d)$ , obtendo-se um diagrama de fases como ilustrado na Figura 2.15.



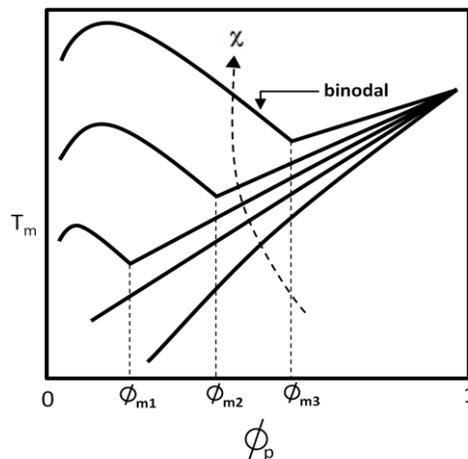
**Figura 2.15:** Efeito do parâmetro de interação Flory-Huggins no diagrama de fases para um sistema polímero-diluente (LLOYD *et al.*, 1990).

A Figura 2.15 ilustra 3 situações hipotéticas de um polímero com 3 diferentes diluentes e o efeito das forças de interação polímero-diluente. Quando as forças de interação polímero-diluente diminuem, o parâmetro de interação  $\chi$  aumenta ( $\chi > 0$ ) e a temperatura na qual a separação de fases ocorre também aumenta (curva representativa (+), convexa). Para  $\chi = 0$  a relação é essencialmente linear. Para  $\chi < 0$  as forças de interação polímero-diluente são predominantes e resulta uma curva representativa (-), côncava. Quando a mistura polímero-diluente é aquecida até uma temperatura acima da temperatura de fusão da mistura ( $T_m$ ), forma uma solução homogênea. Ocorrendo o resfriamento, uma separação de fases ocorre quando a temperatura atinge a  $T_m$ . Esta separação de fases é iniciada pela formação de nucleação, seguido pela formação de estruturas lamelares que evoluem em tamanho até a consolidação dos chamados esferulitos, conforme representado na Figura 2.16.



**Figura 2.16:** Representação das estruturas formadas a partir de uma mistura polímero-diluyente (a) Estruturas lamelares (b) Estruturas esferulíticas.

Para os sistemas envolvendo um polímero e um diluyente com fracas interações, o diagrama de fases difere do que foi apresentado para misturas com fortes interações (Figura 2.15) e se comporta conforme ilustrado na Figura 2.17, formando uma binodal. Neste diagrama, a região de duas fases líquido-líquido é localizada a esquerda do ponto monotético,  $\phi_m$ , e abaixo da curva binodal.



**Figura 2.17:** Mudança no comportamento do diagrama de fases e efeito do parâmetro de interação Flory-Huggins para um sistema polímero-diluyente (LLOYD *et al.*, 1991)

A região de duas fases sólido-líquido é localizada a direita de  $\phi_m$  e abaixo da seção reta da curva. A Figura 2.17 também mostra o efeito do parâmetro de interação Flory-Huggins no formato do diagrama de fases para um caso hipotético onde todas as variáveis são constantes e ilustra como o mecanismo de separação de fases pode ser mudado de sólido-líquido para líquido-líquido com subsequente cristalização do polímero através da escolha do diluente apropriado (LLOYD *et al.*, 1991).

### 2.2.2.1 Síntese de membranas por precipitação térmica

As principais etapas da formação de membranas poliméricas pelo processo TIPS são descritas (LLOYD *et al.*, 1990):

- a) Uma solução homogênea é formada pela fusão (diluição) de um polímero com um sólido ou líquido de baixa massa molar caracterizado como diluente. De acordo com LLOYD *et al.* (1990), a temperatura de processamento não pode ultrapassar a temperatura de fusão do diluente e deve ser 25 a 100°C maior que a temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea do polímero puro;
- b) A solução é vertida numa geometria desejada;
- c) Em seguida é resfriada para induzir a separação de fases e a solidificação do polímero;
- d) Por final o diluente é removido (tipicamente por extração por solvente) para produzir uma estrutura microporosa.

Os resultados experimentais de LLOYD *et al.* (1990) mostraram que o preparo de membranas de poli(propileno), PP, diluído em óleo mineral e extrusado a 245 °C e posterior resfriamento a taxas mais lentas proporcionaram um maior desenvolvimento dos esferulitos (representado anteriormente na Figura 2.16 (b)), contrário ao resfriamento instantâneo, quando a formação de esferulitos foi menor. Os resultados também mostraram que as membranas que passaram por um resfriamento gradual apresentaram estruturas esferulíticas texturizadas, enquanto as que sofreram resfriamento instantâneo apresentaram estruturas esferulíticas com superfície mais lisa. O autor atribuiu esta diferença na estrutura à velocidade de cristalização e à exclusão do diluente no desenvolvimento das regiões cristalinas. No resfriamento instantâneo, a mistura polímero-diluente é essencialmente congelada no tempo e a estrutura esferulítica é representativa de uma cristalização de uma mistura homogênea. No resfriamento gradual, o diluente é excluído da região onde estão se

desenvolvendo os esferulitos e é posteriormente “coletado” na superfície de cada estrutura esferulítica. Como cada esferulito continua a crescer, as lamelas (representada anteriormente na Figura 2.16 (a)) não são perfeitamente formadas por causa da alta concentração de diluente, tendo como consequência a formação de superfícies texturizadas pelas lamelas ramificadas.

Em um trabalho posterior, LLOYD *et al.* (1991) demonstraram que membranas poliméricas podem ser produzidas via processo TIPS por uma separação de fases líquido-líquido seguida pela solidificação do polímero. A separação de fases líquido-líquido pode ocorrer em sistemas envolvendo polímeros cristalinos ou vítreos. O fator determinante para a separação de fases ocorrer via sólido-líquido ou líquido-líquido é a miscibilidade do sistema o qual é quantificada pelo parâmetro de interação polímero-diluente. Se a interação polímero-diluente é forte, a mistura passa por uma separação sólido-líquido via cristalização do polímero quando resfriada. Se a interação polímero-diluente é fraca, a mistura passa por uma separação líquido-líquido seguida pela cristalização do polímero.

No trabalho de KIM *et al.* (1991) foi realizado o estudo do efeito da mobilidade e cristalização do diluente na formação da membrana polimérica. Os autores consideraram que se a temperatura de cristalização está acima da temperatura de cristalização do diluente, não ocorrerão alterações na estrutura da membrana polimérica formada pelo processo TIPS. Entretanto, se o processo TIPS ocorrer em uma temperatura abaixo da temperatura de cristalização do diluente, poderá ocorrer modificações na estrutura polimérica no momento da cristalização do polímero, e conseqüentemente afetar as estruturas esferulíticas do material. No trabalho de ALWATTARI e LLOYD (1991) foi considerado o efeito da morfologia do diluente na formação da membrana via processo TIPS, onde o tamanho dos poros e a morfologia da membrana foram controlados pela cristalização do diluente.

McGUIRE *et al.* (1993) exploraram mecanismos de controle da estrutura porosa na formação de membranas pelo método TIPS. Este trabalho reporta o efeito da concentração do polímero, da taxa de resfriamento, e da adição de um agente de nucleação na morfologia das membranas de PP isotático dissolvido em dotriacontano ( $C_{32}H_{66}$ ). O ácido adípico foi o agente de nucleação e o p-xileno foi o extrator do diluente. A mistura polímero-diluente foi aquecida a 200°C, com posterior formação de um filme polimérico e uma taxa de resfriamento até 25°C. A extração do diluente consistiu na imersão da membrana em p-xileno por 24 horas e posterior secagem por

mais 24 horas em uma estufa a vácuo. Os resultados mostraram que para uma taxa de resfriamento com uma determinada concentração de polímero, o tamanho final das regiões esferulíticas diminuiu e quanto mais rápida foi a taxa de resfriamento, maior foi a densidade de nucleação. A densidade de nucleação também aumentou com a concentração do polímero, que por consequência diminuiu a formação das regiões esferulíticas. O aumento da concentração de diluente também impediu a formação das regiões esferulíticas e a adição de agente nucleante diminuiu o tamanho dos esferulitos.

McGUIRE *et al.* (1993) discutiram que quando uma mistura homogênea de um polímero de baixa cristalinidade e de um diluente de baixa massa molecular é sujeita a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do polímero diluído, o sistema sofre uma separação sólido-líquido via cristalização do polímero. Durante o processo, o polímero cristaliza e o diluente é excluído em direção às regiões interesferulíticas. Por meio de uma extração do diluente e subsequente evaporação, esta região interesferulítica rica em diluente origina os poros da membrana. Portanto, o tamanho e a distribuição dos poros na membrana dependerão em parte da velocidade de separação de fases. A força-motriz para a separação sólido-líquido via processo TIPS é a diferença do potencial químico na fase cristalina e na solução. A magnitude da força-motriz é diretamente proporcional à diferença entre a temperatura de fusão do polímero diluído e da temperatura de cristalização imposta. Esta diferença de temperatura relaciona-se diretamente ao grau de resfriamento. Quanto maior o grau de resfriamento, maior a extensão da cristalização (que é a conversão do polímero dissolvido para o estado cristalino) e maior a taxa de formação de esferulitos (que é a taxa de aumento no tamanho dos esferulitos individuais) e maior o tamanho de núcleos formados (que são os sítios no qual os esferulitos podem ser formados). A separação sólido-líquido via processo TIPS pode ser conduzida de modo não isotérmico diminuindo a temperatura de fusão da mistura a uma taxa controlada. Neste caso, a força-motriz para a cristalização é inicialmente pequena e aumenta com o tempo. Quando o polímero cristaliza, estruturas lamelares se formam gerando regiões esferulíticas. Se o diluente cristaliza antes ou durante a formação da cristalização do polímero, o diluente cristalizado influencia na estrutura lamelar e esferulítica do polímero. No trabalho de McGUIRE *et al.* (1993) a adição de um agente de nucleação aumentou a densidade de nucleação e, portanto diminuiu o tamanho final das regiões esferulíticas.

### **2.3 Propriedades, estrutura, processamento e características do poli(uretano)**

Os poliuretanos (PU's) foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937, tornando-se uma história de sucesso e um negócio de muitos bilhões de dólares no mundo atual e constituem uma família de polímeros que apresentam a função uretana, com uma estrutura segmentada, originada pela reação de policondensação de um isocianato (di ou polifuncional), responsável pela rigidez do material, e de um polioliol, responsável pela flexibilidade, além de outros reagentes, tal como, agentes de cura ou extensores de cadeia, podendo ser rígido ou flexível. Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos. Os polióis podem ser poliéteres ou poliésteres, enquanto os extensores de cadeia podem ser água, glicol, polioliol, diamina ou alcoóis amílicos. Os polióis mais utilizados na fabricação de PU's são os polióis poliéteres seguidos dos polióis poliésteres. Quanto aos isocianatos, os mais utilizados são à base do tolueno diisocianato (TDI) e do metileno-difenil-isocianato (MDI) e seus derivados, que são obtidos de diaminas (OERTEL, 1985).

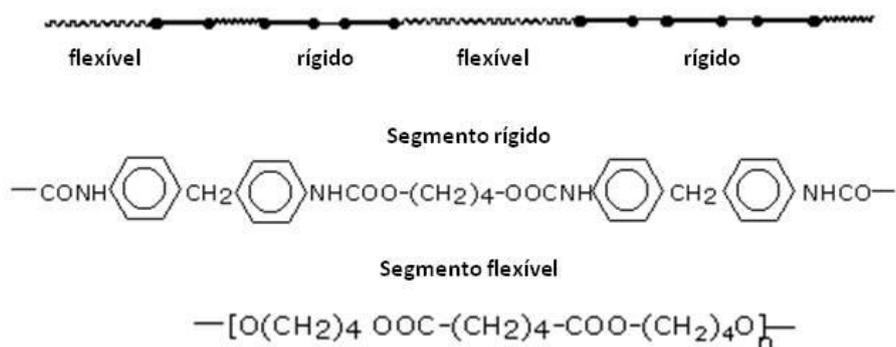
As propriedades elastoméricas dos PU's estão ligadas principalmente à massa molar dos segmentos flexíveis e à concentração de segmentos rígidos. Como as estruturas e propriedades destes polímeros podem variar em função da modificação do segmento rígido, segmento flexível ou extensor da cadeia, o campo de aplicação dos PU's varia desde plásticos rígidos até elastômeros poliméricos, onde o teor de segmentos rígidos deve ser baixo (DUARTE, 2003).

O desenvolvimento comercial dos PU's começou inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos, e tintas no final da década de 1930, na Alemanha. No final da década de 1940, os elastômeros começaram a ganhar mercado na Alemanha e Inglaterra. Durante a Segunda Guerra Mundial o desenvolvimento dos PU's foi descontinuado e na década de 1950 teve-se o desenvolvimento comercial de espumas flexíveis de PU's. Com o surgimento de agentes de expansão, como os clorofluorcarbonos (CFC's) na década de 1960, o surgimento de espumas rígidas passou a ser empregado como material de isolamento térmico. Na década de 1970 as espumas semi-flexíveis e semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos passaram a ser largamente empregadas na indústria automobilística. Na década de 1980, a moldagem por injeção reativa passou a ganhar mercado, dando ênfase aos estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos PU's. Na década de 1990 e 2000, começaram as preocupações com o meio ambiente, e pesquisas voltadas para a substituição dos CFC's, considerados danosos à camada de ozônio

terrestre, no desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos orgânicos voláteis (VOC's), e nos processos de reciclagem dos PU's ganharam a atenção. No cenário mundial, atualmente os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, tendo como principais centros consumidores a América do Norte, Europa e o continente Asiático. Em função da diversidade de materiais formados pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas, centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado (VILAR, 2004).

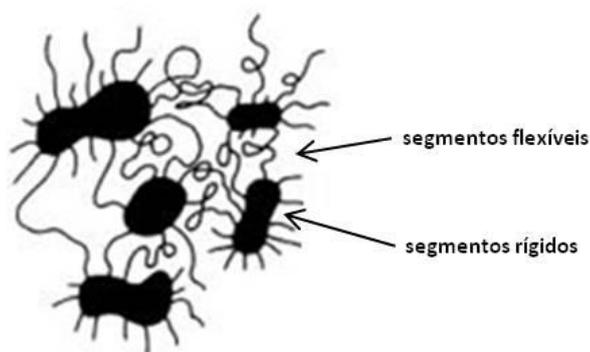
A reação de polimerização na formação de PU's ocorre quando as moléculas dos monômeros possuem no mínimo dois grupos reativos (ou funcionais). Quando a polimerização ocorre entre monômeros difuncionais, obtêm-se uma estrutura linear e quando um dos monômeros possui mais de dois grupos funcionais é obtido um polímero contendo ligações cruzadas e uma estrutura polimérica ramificada. Os PU's podem variar desde polímeros rígidos reticulados até elastoméricos de cadeias lineares flexíveis. As características dos PU's estão fortemente relacionadas com as ligações de hidrogênio entre os grupos polares da cadeia polimérica, principalmente entre os grupos N-H (doadores de próton) e as carbonilas (doadores de elétron) presentes nas estruturas do uretano. Pontes de hidrogênio também podem ser formadas entre os grupos N-H e as carbonilas dos segmentos flexíveis de poliésteres e, mais dificilmente, com os oxigênios dos poliéteres (ligações fracas).

A estrutura molecular dos PU's flexíveis consiste em segmentos de longas cadeias flexíveis, proveniente dos polióis, unidas por segmentos de cadeias rígidas contendo aromáticos unidos por grupos uretano e extensores de cadeia. Os PU's rígidos formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar em domínios e não apresentam as estruturas segmentadas como nos PU's flexíveis. Um exemplo de PU flexível preparado com um poliálcool linear de cadeia longa como o poli (adipato de 1,4-butano diol), um diisocianato (MDI) e um extensor de cadeia (1,4-butano diol) é apresentado na Figura 2.18. Os segmentos flexíveis se apresentam normalmente enovelados e se alternam com as estruturas dos segmentos rígidos.



**Figura 2.18:** Representação de um segmento rígido e flexível de um PU segmentado. Adaptado de VILAR (2004).

Uma vez que os segmentos flexíveis geralmente são incompatíveis com os segmentos rígidos e polares, ocorre uma separação de fases (segregação) formando microfases unidas por ligações covalentes, consistindo de uma matriz polimérica de segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas, conforme ilustra a Figura 2.19.



**Figura 2.19:** Representação dos segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas. Adaptado de VILAR (2004).

Dependendo da natureza e tamanho dos segmentos rígidos e do grau de segregação, são formadas zonas tridimensionais, arranjadas espacialmente e predominantemente cristalinas, que em caso de resfriamento bastante lento e de comprimento suficiente dos segmentos rígidos podem formar microcristalitos. A estabilidade térmica dos PU's lineares segmentados é definida pela faixa de fusão dos domínios dos segmentos rígidos, podendo ser intencionalmente modificada com o aumento do tamanho dos segmentos rígidos e com o uso de diferentes extensores de cadeia. A mobilidade das cadeias macromoleculares depende grandemente da natureza química e do tamanho dos segmentos flexíveis que controlam as

propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas, bem como o comportamento químico do PU, como a resistência a solventes, água, ácidos, bases e intempéries. Para a obtenção de boas propriedades elastoméricas, especialmente resistência ao impacto, o segmento flexível deve ser amorfo e possuir uma temperatura de transição vítrea suficientemente baixa. Em produtos contendo grandes teores de segmentos rígidos, a mobilidade dos segmentos flexíveis também é bastante reduzida, e como resultado, a flexibilidade a frio é afetada (VILAR, 2004).

### **2.3.1 Elastômeros termoplásticos de PU's (TPU's)**

Os elastômeros termoplásticos de PU's (TPU's) são comercializados em grânulos ou pellets e processados pelas técnicas usuais de termoplásticos, como injeção, extrusão ou sopro e são aplicados na fabricação de produtos de alto desempenho como indústrias de transporte, construção de máquinas e equipamentos, revestimento de fios e cabos, e em artigos esportivos, de lazer e de limpeza. Os TPU's estão na classificação dos PU's flexíveis, contendo segmentos lineares flexíveis enovelados e empacotamentos rígidos, conforme descrito anteriormente.

#### **2.3.1.1 Propriedades dos TPU's**

Os TPU's foram os primeiros materiais elastoméricos processados pela tecnologia de termoplásticos. Os segmentos rígidos, formados pelos isocianatos e extensores de cadeia, são os principais responsáveis pelas propriedades dos TPU's em temperaturas elevadas. O aumento da temperatura de fusão, ( $T_m$ ), acompanhado pelo aumento da dureza ocorre com o aumento do teor de segmentos rígidos. Em níveis acima de 60% no teor de segmentos rígidos, os TPU's podem se comportar de elastoméricos para um plástico mais duro. A dureza dos TPU's também pode ser aumentada pela adição de cargas como fibra de vidro, carbonato de cálcio ou talco. Na Tabela 2.2 são apresentadas as faixas de fusão de diferentes segmentos rígidos e extensores de cadeia.

**Tabela 2.2:** Faixa de fusão dos diisocianatos e extensores de cadeia que originarão os TPU's (VILAR, 2004).

Diisocianato	Extensores de cadeia	Faixa de fusão (°C)
4,4-diisocianato difenilmetano (MDI)	1,4 butano diol	230-237
	etileno glicol	241-243
	HEHQ*	247-260
	1,6 hexano diol	193-198
hexametileno diisocianato (HDI)	1,4 butano diol	160-172
	etileno glicol	120-130
	HEHQ*	212-226
	1,6 hexano diol	158-160
1,5-naftaleno diisocianato (NDI)	1,4 butano diol	260
	etileno glicol	260
	HEHQ*	298-302
	1,6 hexano diol	290-295
2,4-tolueno diisocianato (TDI)	1,4 butano diol	200-216
	etileno glicol	110-130
	HEHQ*	200-216
	1,6 hexano diol	143-157

\*bis-(2-hidroxietil)éter hidroquinona (HEHQ)

Enquanto os segmentos rígidos determinam o comportamento em temperaturas elevadas, os segmentos flexíveis são os responsáveis pelas propriedades em temperaturas baixas. Polióis poliéteres possuem menor temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que os poliésteres, e, na maioria dos TPU's, uma  $T_g$  entre -25 a -60°C é adequada. A Tabela 2.3 mostra a temperatura de transição vítrea e de fusão dos principais polióis e a  $T_g$  final dos TPU's. Apesar do fato da temperatura de fusão dos polióis usualmente ser acima da ambiente, normalmente os segmentos flexíveis dos TPU's se encontram no estado amorfo. Os segmentos flexíveis somente cristalizam em níveis baixos de segmentos rígidos e com resfriamento prolongado, resultando em aumento da dureza.

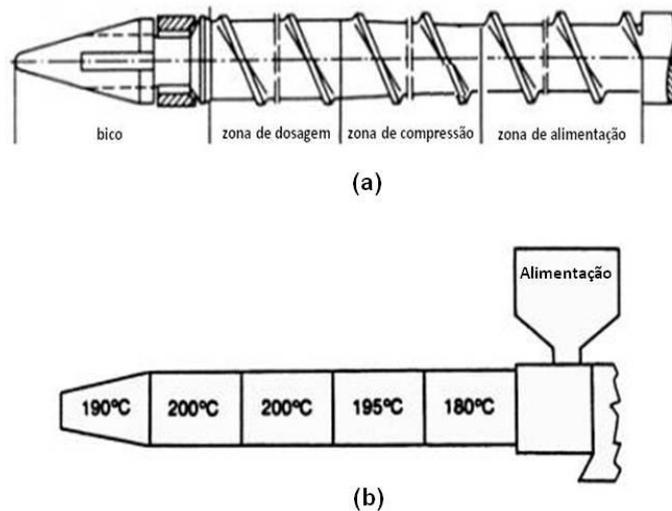
**Tabela 2.3:** Propriedades de polióis e correspondentes TPU's (VILAR, 2004).

Poliol			TPU
Nome	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>g</sub>
Poli(adipato de etileno) glicol	- 46	52	- 25
Poli(adipato de 1,4-butileno) glicol	-71	56	-40
Poli(adipato de etileno/1,4-butileno) glicol	-60	17	-30
Policaprolactona glicol	-72	59	-40
Poli(adipato de dietileno glicol) glicol	-53	/	-30
Poli(carbonato de 1,6-hexano diol) glicol	-62	49	-30
Poli(oxitetrametileno) glicol	-100	32	-80

### 2.3.1.2 Processamento dos TPU's

Os TPU's normalmente fornecidos em grânulos ou pellets podem ser processados, sem qualquer tratamento prévio, pelos métodos usuais de processamento de termoplásticos como: moldagem por injeção, extrusão, moldagem por sopro e calandragem. Por serem higroscópicos, os TPU's podem absorver umidade se armazenados incorretamente, devendo ser previamente secos antes de qualquer processamento. TPU's, com dureza entre 60 *Shore A* e 74 *Shore D* (escala de 0 a 100 onde 0 indica nenhuma resistência e 100 indica infinitamente duro) , podem ser processados em injetoras de parafusos simples com três zonas, dotadas de válvulas bloqueadoras de retorno. A razão de compressão deve ser em torno de 1:2, não excedendo 1:3 e a razão ideal entre o comprimento (L) e o diâmetro (D) do parafuso deve ser 17:1 (Figura 2.20 a).

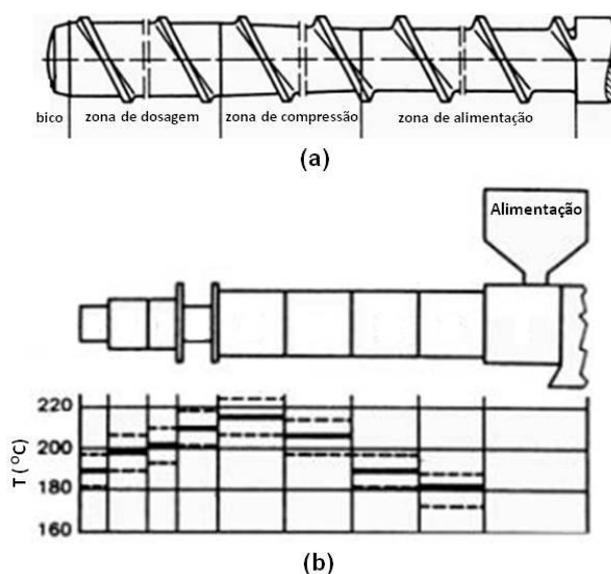
Em TPU's de média dureza, a temperatura do canhão da injetora deve aumentar da zona de alimentação para a de dosagem e decrescer de 5 a 10°C, da zona de dosagem até a válvula de saída da massa fundida (Figura 2.20 b). Nos TPU's macios deve-se diminuir cerca de 10°C e nos duros aumentar 30°C.



**Figura 2.20:** Recomendações para o processamento de TPU's por injeção térmica (a) perfil de parafuso recomendado para injetora de TPU (b) perfil de temperatura recomendado para a injetora de TPU (VILAR, 2004).

Todos os TPU's com dureza acima de 95 *Shore A* podem ser processados em extrusoras térmicas de parafusos selados, exemplificada na Figura 2.21 (a), com taxa de compressão ideal de 1:2 ½ a 1:3 ½ e razão ideal entre comprimento e diâmetro de 20 a 30:1. Parafusos com pequena zona de compressão ou alta taxa de compressão não são apropriados. A velocidade do parafuso para injeção e extrusão não deve ser demasiadamente alta, para prevenir a degradação do material.

A faixa de temperatura adequada para o processamento de TPU's é entre 170°C e 220°C e dependem da dureza e viscosidade do material. A Figura 2.21 (b) mostra o perfil adequado de temperatura para uma extrusão térmica do PU.



**Figura 2.21:** Recomendações para o processamento de TPU's por extrusão térmica. (a) parafuso recomendado para extrusão de TPU's (b) perfil de temperatura recomendado para a extrusão (OERTEL, 1985).

Filmes de TPU's também podem ser extrusados com espessura de 0,03 a 3 mm, sendo que o processamento nesta faixa de espessura deve ser realizado com extrusora de sopro (VILAR, 2004).

## 2.4 Considerações finais

Tendo em vista que a maioria dos trabalhos envolvendo a dessulfurização por PV destaca o inchamento das membranas como limitação, fica evidente a necessidade da busca por um material mais competitivo, que ofereça uma maior versatilidade, que promova um menor inchamento da membrana, quando em contato com hidrocarbonetos líquidos. Desta forma, a pesquisa proposta pretende avaliar o uso do poli(uretano) como polímero base no preparo de membranas poliméricas (incluindo aditivos inorgânicos) para aplicação na dessulfurização por PV, visto que é uma classe de polímeros bastante flexível, combinando transporte desejável, com boas propriedades térmica, química e mecânica.

A obtenção de fibras ocas autossuportadas, que proporciona uma alta relação de área de membranas por volume de módulo, também é estratégia deste trabalho, pois poderá compensar eventuais limitações de permeabilidade, daí a ênfase que será dada a exploração de diferentes técnicas de preparo de fibras ocas, visando um binômio seletividade-permeabilidade desejável.

## 3. Materiais e Métodos

---

O poli(uretano), PU, foi selecionado como polímero base para a formação de membranas planas e fibras ocas devido às suas características apresentadas na revisão da literatura. Inicialmente, foram preparadas membranas isotrópicas densas na geometria plana, para a determinação das propriedades intrínsecas do material. O uso de diferentes cargas inorgânicas em combinação com as membranas de PU também foi avaliado para avaliar uma melhora no desempenho no processo de pervaporação (PV). Por fim as membranas foram produzidas na geometria de fibras ocas por meio de duas técnicas distintas: uma envolvendo inversão de fases com alteração da composição; outra envolvendo inversão de fases com alteração da temperatura. Maiores detalhes dos polímeros, cargas inorgânicas e solventes empregados na síntese das membranas e detalhes das condições de preparo e caracterizações são apresentados nas próximas seções.

### 3.1 Preparo de membranas planas por evaporação de solvente

Para o preparo das membranas com morfologia isotrópica densa e na geometria plana foi utilizado como polímero base o PU fornecido pela *Basf*, com o nome comercial *Elastollan® PU1185A10* (base éter), na forma de grânulos. Como solvente foi utilizado tetrahidrofurano (THF) (*Tedia*, com grau de pureza mínimo de 99%). Este solvente é volátil e na pressão de 760 mmHg tem temperatura de ebulição de aproximadamente 67°C. Antes do preparo da solução polimérica, os grânulos da resina polimérica foram secos em estufa, na temperatura de 60°C, por um período de 24 horas. A solução de PU foi preparada usando agitação magnética à temperatura ambiente, até completa dissolução do polímero. Em seguida, a solução ficava em repouso por 1 hora para a saída de bolhas remanescentes da agitação. As membranas planas foram preparadas vertendo parte da solução em placa Petri. Após o espalhamento, a solução era exposta ao ar atmosférico em uma capela com exaustão forçada para promover a evaporação completa do solvente e formação da membrana polimérica. Para o preparo das membranas com cargas funcionais, antes de verter a solução na placa de Petri, esta era inserida em uma sonda ultrassônica (*LB-VC-750 HV, Sonics*) por cerca de 30 minutos, operando com frequência de 22,5 kHz, para promover uma melhor dispersão das partículas na solução. Durante a agitação, a solução foi mantida em banho de gelo devido ao aquecimento resultante

da forte agitação. As concentrações de PU, carga inorgânica e solvente de todas as membranas formadas na geometria plana por inversão de fases com evaporação de solvente (alteração da composição) são descritas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Composições das soluções poliméricas utilizadas no preparo de membranas planas pela técnica de inversão de fases com alteração da composição.

Ref.	Carga inorgânica	Concentração PU [%] m/m	Concentração carga inorg. [%] m/m	Concentração THF [%] m/m
PL-01	-	10	-	90
PL-02	zeólita 5A	9	1	90
PL-03	zeólita 5A	7	3	90
PL-04	zeólita AgY	9	1	90
PL-05	MoS <sub>2</sub>	9	1	90
PL-06	carvão ativado	6	4	90

A membrana de PU denominada PL-01 foi produzida na ausência de partículas inorgânicas e serviu de referência para as membranas contendo cargas funcionais ou produzidas na geometria fibras ocas. A zeólita *Oxapen 5A*, fornecida pela empresa *Oxanyl Raos* e descrita na Tabela 3.1 como zeólita 5A, passou por um pré-tratamento térmico na temperatura de 400 °C por 3 horas, antes de ser utilizada no preparo das membranas (Ref. PL-02 e PL-03), uma vez que os sítios ativos poderiam estar saturados com água proveniente do ar atmosférico. A zeólita 5A foi escolhida para compor a matriz polimérica do PU por apresentar afinidade com o enxofre, o que pode promover uma melhora na capacidade de adsorção do composto tiofênico na membrana polimérica. A zeólita AgY utilizada no preparo da membrana (Ref. PL-04) inicialmente foi preparada por um procedimento de troca iônica conforme procedimento descrito por LIN *et al.* (2012a) utilizando a zeólita NaY, doada pelo Núcleo de Catálise (NUCAT/PEQ/COPPE), como material precursor. As zeólitas NaY foram adicionadas em frasco de solução de nitrato de prata (0,15 mol.L<sup>-1</sup>) e a mistura foi submetida a agitação magnética por 5 horas. Em seguida, a solução foi filtrada, lavada em água destilada e as partículas sólidas foram secas a 80 °C por uma 1 hora, antes de passar por um processo de calcinação em temperatura de 400 °C por 3 horas. O potencial da zeólita AgY no processo da dessulfurização por PV foi

previamente descrito no trabalho de LIN *et al.* (2012a e 2012b) e seu desempenho também foi avaliado no presente trabalho.

As partículas de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) (*Metalite*) e carvão ativado (*Vetec*) foram utilizadas no preparo das membranas (REF. PL-05 e PL-06) sem nenhum tratamento adicional. O  $\text{MoS}_2$  pertence a uma classe de materiais conhecidos como compostos lamelares, cuja estrutura é formada por lamelas que são ligadas por forças do tipo Van der Waals (WYPYCH, 2012), o que pode promover mudanças na matriz polimérica do PU. O carvão ativado é um material de carbono com uma porosidade e área específica bastante elevada e que apresenta excelentes características adsorventes.

### 3.2 Preparo de fibras ocas por separação de fases induzida por não-solvente

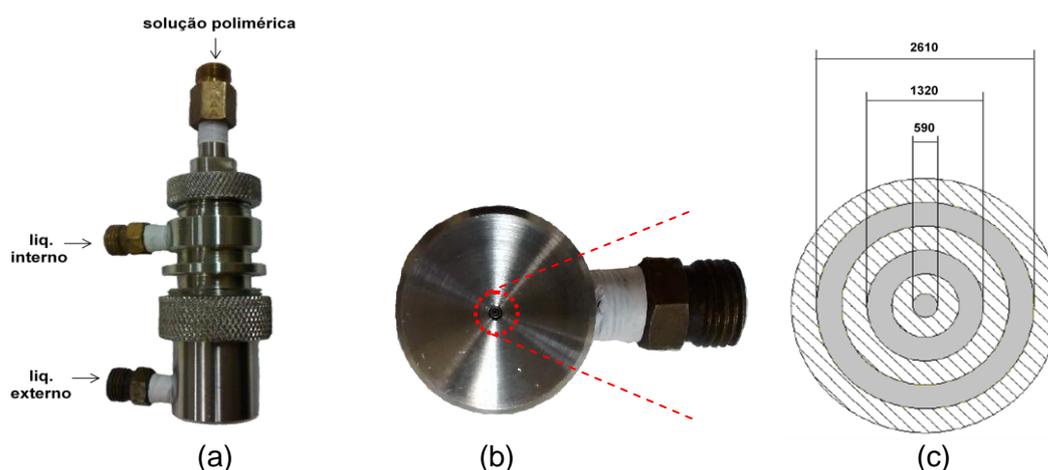
O PU *Elastollan® PU1185A10* também foi empregado como polímero base no preparo das membranas de fibras ocas. Entretanto, neste caso, foi utilizado como solvente para o polímero a N,N-dimetilformamida (DMF) (*Sigma*, com grau de pureza mínimo de 99 %). Este solvente é pouco volátil e na pressão de 760 mmHg tem temperatura de ebulição de aproximadamente 153 °C. Antes do preparo da solução polimérica, os grânulos da resina polimérica foram secos em estufa, na temperatura de 60 °C, por um período de 24 horas. Também foram empregados como aditivos em algumas condições de preparo de fibras, 1-butanol (*Vetec*, com grau de pureza mínimo de 99,5%) com ponto de ebulição de aproximadamente 118 °C na pressão de 760 mmHg, para inibir o crescimento de macrovazios e partículas de carvão ativado, fornecidos pela *Vetec* e *ConoccoPhillips*, com diferentes tamanho de partículas.

Para o preparo das fibras ocas produzidas pela técnica de inversão de fases por precipitação em banho de não-solvente foram utilizados como dispositivos uma extrusora anular tripla e uma extrusora anular quádrupla, já comentadas na seção 2.2.1.1 da Revisão Bibliográfica. A extrusora tripla foi utilizada para o preparo de fibras ocas anisotrópicas integrais de PU utilizando banho duplo de precipitação (líquido interno + líquido externo). A extrusora quádrupla foi utilizada para o preparo de fibras ocas anisotrópicas compostas, de forma inédita, por extrusão simultânea da solução polimérica de PU e da solução polimérica do suporte, utilizando banho duplo de precipitação, promovido pelo líquido interno e pelo líquido externo introduzido no 4º orifício da extrusora.

Para compor a solução do suporte, (poli(éter sulfona), PES, (*P3000, Solvay*) e poli(vinil pirrolidona), PVP, do tipo *K-90*, adquirido da *Sigma-Aldrich*, foi dissolvido em 1-metil-2-pirrolidona (NMP) (*Tedia*, com grau de pureza mínimo de 99%) com base na experiência prévia do Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE), em particular, nos trabalhos de BRAGA Jr. (2011), PEISINO (2009) e DUARTE (2003) . O NMP é um solvente pouco volátil na pressão de 760 mmHg e tem temperatura de ebulição de aproximadamente 202 °C. O PVP é um polímero solúvel em solventes orgânicos polares, bastante utilizado como aditivo macromolecular no preparo de membranas poliméricas. A composição de todas as soluções preparadas é apresentada em detalhes nas próximas seções.

### 3.2.1 Extrusão tripla

O preparo de membranas poliméricas na geometria cilíndrica apresenta algumas diferenças em relação ao preparo de membranas na geometria plana: utilização de um banho interno (finito) e externo de precipitação; presença de duas frentes de precipitação, uma na parte interna e outra na parte externa da fibra nascente; existência de tensões de cisalhamento que agem sobre a transferência de massa, influenciando conseqüentemente na morfologia final da membrana. O preparo de fibras ocas anisotrópicas integrais foi promovido pelo uso de uma extrusora anular tripla dotada de 3 orifícios concêntricos. Detalhes desta extrusora são apresentados na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Detalhe da extrusora anular tripla. (a) perspectiva da extrusora e localização de entrada das soluções (b) seção axial do orifício do líquido interno, dos espaços anular da solução polimérica e do líquido externo (c) dimensões do espaço anular em  $\mu\text{m}$ .

O orifício central da extrusora (agulha) foi utilizado para o escoamento do líquido interno que promoveu a geometria oca da fibra e atuou como banho interno de precipitação. A solução polimérica foi empregada no 1º espaço anular da extrusora, destinando o 2º espaço anular para uso de um banho externo de precipitação.

O processo de obtenção das fibras ocas por extrusão tripla inicialmente consistiu em transferir a solução polimérica para um cilindro de aço inoxidável que funcionou como tanque de alimentação. Este tanque era hermeticamente fechado e a solução ficava em repouso por no mínimo 12 horas, para eliminação de bolhas de ar remanescentes da agitação. As condições experimentais e composições das soluções utilizadas no preparo das fibras ocas por extrusão tripla são apresentadas na Tabela 3.2. O carvão ativado utilizado nessas condições foi fornecido pela Vetec.

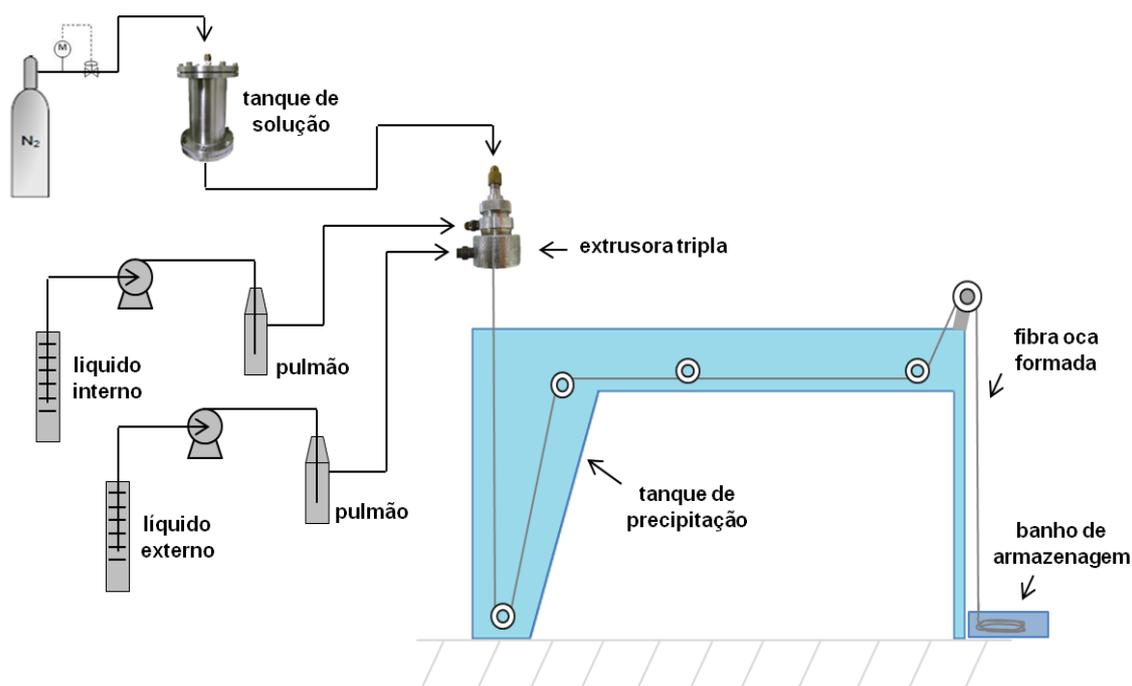
**Tabela 3.2:** Condições experimentais e composições das soluções utilizadas para o preparo de fibras ocas produzidas por extrusão tripla.

Ref.	Solução polimérica [%] m/m	Líquido Interno [%] m/m	Líquido externo [%] m/m	DEB (cm)
TRP-01	PU//DMF 25/75	DMF/água 25/75	PVP/etanol 15/85	15
TRP-02	PU//DMF/butanol 25/70/5	DMF/água 25/75	PVP/etanol 15/85	15
TRP-03	PU/C.Ativ./DMF/butanol 17,5/7,5/70/5	PVP/etanol/butanol 15/51/34	PVP/etanol 10/90	7
TRP-04	PU/C.Ativ./DMF/butanol 17,5/7,5/70/5	PVP/etanol 10/90	PVP/etanol/butanol 15/51/34	3

O escoamento da solução polimérica pela extrusora anular tripla era promovido pela pressurização do tanque de alimentação utilizando nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 4 bar de pressão. O escoamento dos banhos de precipitação foi realizado por bombas de engrenagens (*Diaciti*), com vazões ajustadas em 1,98 mL.min<sup>-1</sup> e 1,68 mL.min<sup>-1</sup> para o líquido interno e externo, respectivamente. A fibra oca nascente da extrusora percorria uma determinada distância no ambiente atmosférico até cair no tanque de precipitação contendo água microfiltrada, sendo esta definida na literatura como distância extrusora-banho de precipitação (DEB). Essa distância permitia controlar o tempo de exposição da solução ao ambiente externo e aos líquidos interno e externo de precipitação, sendo uma variável importante para a modificação da morfologia das fibras ocas. No caso da síntese das fibras ocas TRP-03 e TRP-04, foi necessário

reduzir a DEB para evitar o rompimento da fibra oca nascente. A precipitação era finalizada no tanque de não-solvente e a fibra oca formada era posicionada manualmente em roldanas de nylon com tensionamento promovido por uma roldana motorizada com rotação regulada, logo na saída do tanque.

Ao sair do tanque, as fibras eram recolhidas e armazenadas em um recipiente com água microfiltrada. Para o preparo das fibras ocas TRP-01, a solução polimérica continha apenas o PU e o solvente DMF. No caso das fibras ocas TRP-02 a TRP-04, foram adicionados na solução polimérica 1-butanol, para promover uma redução no crescimento de macrovazios e carvão ativado para promover uma melhora nas condições de extrusão, uma vez que o PU não oferece rigidez, característica de polímeros vítreos. As composições das soluções de banho de precipitação também foram modificadas para promover mudanças na morfologia das fibras ocas. A Figura 3.2 representa esquematicamente o sistema de fiação de fibras ocas utilizando a extrusora tripla.



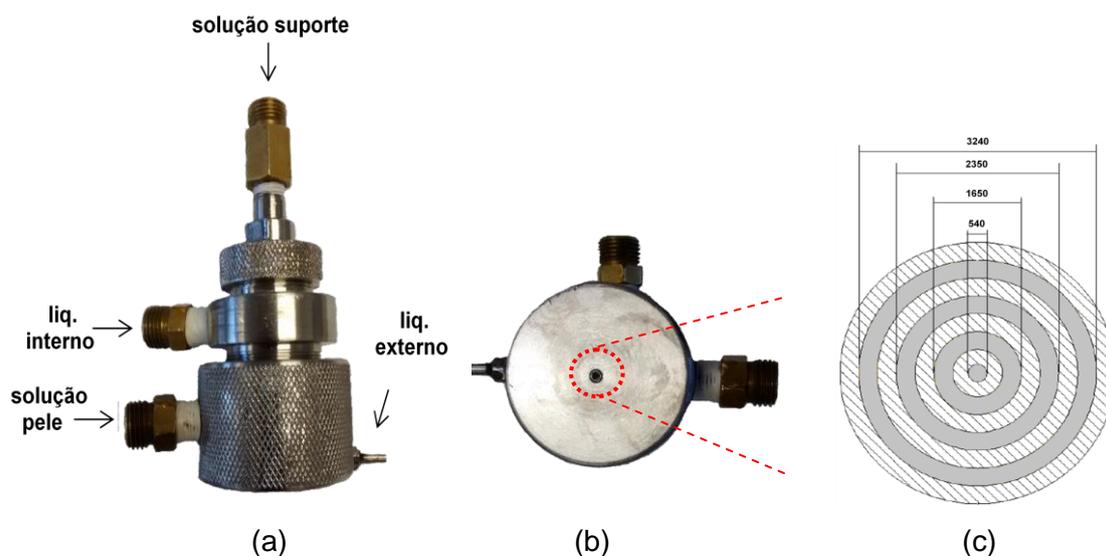
**Figura 3.2:** Representação esquemática do sistema utilizado para o processo de fiação utilizando uma extrusora anular tripla.

A etapa final do preparo das fibras ocas consistiu em manter as fibras em água a  $60^{\circ}\text{C}$  por no mínimo 12 horas, para remoção dos compostos residuais (PVP, DMF, 1-butanol, entre outros), ainda presentes na matriz polimérica. Posteriormente, as

fibras eram acondicionadas, inicialmente, em etanol hidratado (*Vetec, com grau de pureza mínimo 95%*) por 2 horas e depois em hexano (*Vetec, mistura de isômeros com grau de pureza mínimo 65%*) por mais 2 horas. Após este tempo, as fibras ocas eram secas em capela com exaustão forçada por 12 horas.

### 3.2.2 Extrusão quádrupla

Nesta etapa do trabalho um dispositivo inovador foi utilizado para o preparo inédito de membranas anisotrópicas compostas, por extrusão simultânea de duas soluções poliméricas em banho duplo de precipitação. Uma extrusora anular dotada de 4 orifícios concêntricos, projetada por MERMIER (2010), possibilitou utilizar um banho externo no quarto orifício da extrusora para promover uma pele densa de PU isenta de defeitos, antes da fibra oca nascente ser finalmente precipitada no tanque de precipitação contendo água microfiltrada como não-solvente. Detalhes da extrusora anular com 4 orifícios são apresentados na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Detalhe da extrusora anular quádrupla. (a) perspectiva da extrusora e localização de entrada das soluções (b) seção axial do orifício do líquido interno, dos espaços anulares das soluções poliméricas e do líquido externo (c) dimensões do espaço anular em  $\mu\text{m}$ .

O orifício central da extrusora (agulha) foi utilizado para o escoamento do líquido interno que promoveu a geometria oca da fibra e atuou como banho interno de precipitação. A solução polimérica utilizada como suporte da fibra oca (PES/PVP/NMP) foi empregada no 1º (ordem crescente de diâmetro) espaço anular da

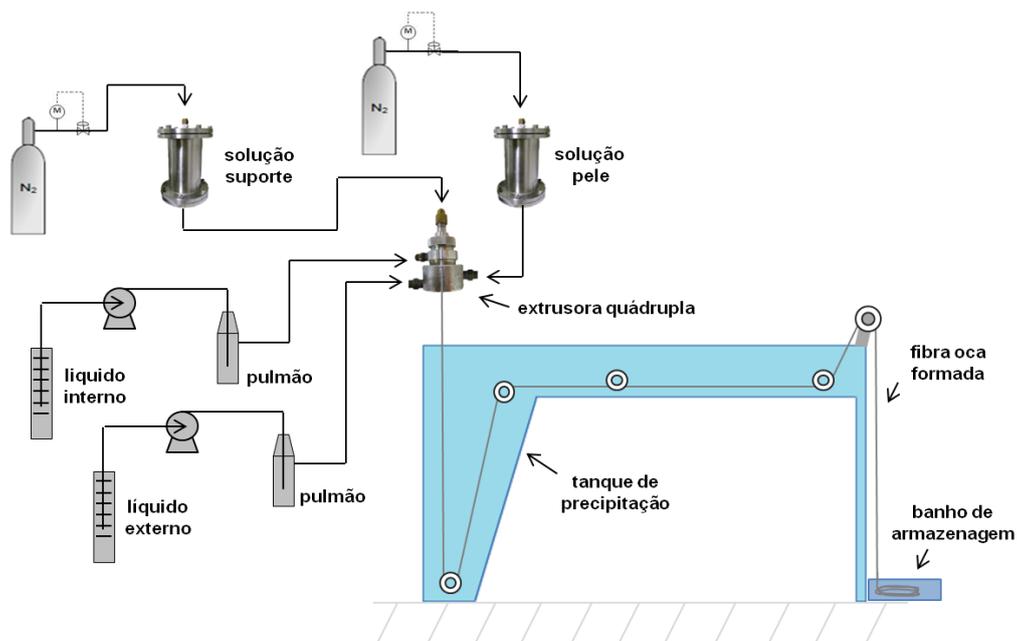
extrusora. A solução de PU, responsável por promover a seletividade da fibra oca, foi adicionada no 2º espaço anular da extrusora, ficando o 3º espaço anular para a adição do banho externo de precipitação.

O processo de obtenção das fibras ocas por extrusão quádrupla inicialmente consistiu em transferir as soluções poliméricas do suporte e do PU para cilindros de aço inoxidável que funcionavam como tanques de alimentação. Os tanques foram hermeticamente fechados e as soluções ficavam em repouso por no mínimo 12 horas, para eliminação das bolhas de ar remanescentes da agitação. Nesta etapa do trabalho, o carvão ativado utilizado para compor a solução da pele foi fornecido pela empresa *ConoccoPhillips*, na intenção de prevenir defeitos na camada seletiva, uma vez que o carvão ativado do fabricante *Vetec* apresenta diâmetro de partículas relativamente maior. As condições experimentais e as composições das soluções utilizadas no preparo das fibras ocas por extrusão quádrupla são apresentadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Condições experimentais e composições das soluções utilizadas para o preparo de fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla.

Ref.	Sol. suporte [%] m/m P suporte (bar)	Sol. pele [%] m/m P pele (bar)	Líquido int. [%] m/m	Líquido ext. [%] m/m	DEB (cm)
QDP-01	PES/PVP/NMP 20/7/73 5	PU/C.Ativ./DMF/butanol 20/5/70/5 6	água	etanol	30
QDP-02	PES/PVP/NMP 20/7/73 5	PU/DMF 25/75 4	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	Sem L.E	30
QDP-03	PES/PVP/NMP 20/7/73 5	PU/DMF 25/75 4	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol	30
QDP-04	PES/PVP/NMP 20/7/73 5	PU/DMF 25/75 4	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	água	30
QDP-05	PES/PVP/NMP 20/7/73 5	PU/DMF 25/75 4	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol/água 50/50	30
QDP-06	PES/PVP/NMP 20/7/73 6	PU/C.Ativ./DMF 22,5/2,5/75 5	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	Sem L.E.	30
QDP-07	PES/PVP/NMP 20/7/73 6	PU/C.Ativ./DMF 22,5/2,5/75 5	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol	30
QDP-08	PES/PVP/NMP 20/7/73 6	PU/C.Ativ./DMF 22,5/2,5/75 5	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	água	30
QDP-09	PES/PVP/NMP 20/7/73 6	PU/C.Ativ./DMF 22,5/2,5/75 5	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol/água 50/50	30
QDP-10	PES/PVP/NMP 20/7/73 4,5	PU/C.Ativ./DMF 23,75/1,25/75 6	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	Sem L.E	30
QDP-11	PES/PVP/NMP 20/7/73 4,5	PU/C.Ativ./DMF 23,75/1,25/75 6	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol	30
QDP-12	PES/PVP/NMP 20/7/73 4,5	PU/C.Ativ./DMF 23,75/1,25/75 6	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	água	30
QDP-13	PES/PVP/NMP 20/7/73 4,5	PU/C.Ativ./DMF 23,75/1,25/75 6	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol/água 50/50	30
QDP-14	PES/PVP/NMP 15/7/78 4	PU/C.Ativ./DMF 23,75/1,25/75 4	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol	30
QDP-15	PES/PVP/NMP 15/7/78 4	PU/C.Ativ./DMF 14,25/0,75/85 4	NMP/água/PVP 46,5/46,5/7	etanol	30

O escoamento das soluções poliméricas pela extrusora quádrupla foi promovido pela pressurização dos tanques de alimentação utilizando  $N_2$  como gás inerte e os ajustes de pressão, em função do escoamento simultâneo das soluções poliméricas estão apresentados na Tabela 3.3. É importante mencionar que as vazões das soluções poliméricas devem ser ajustadas a cada modificação da composição e, devido à interdependência das variáveis, dificilmente consegue-se manter as mesmas condições de fiação, promovendo velocidades de fiação diferentes. Para o preparo das fibras ocas QDP-01, ajustou-se a vazão do líquido interno e externo em  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $1,54 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente e para o preparo das fibras ocas QDP-02 a QDP-15, por questão de ajuste, reduziu-se as vazões de líquido interno e externo em  $1,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $1,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. A DEB foi ajustada em 30 cm para todas as condições de extrusão realizadas, para promover um aumento no tempo de exposição da fibra oca nascente com os líquidos interno e externo de precipitação. A precipitação era finalizada no tanque de não-solvente e a fibra oca formada era posicionada manualmente em roldanas de nylon com tensionamento promovido por uma roldana motorizada com rotação regulada, logo na saída do tanque. As condições de extrusão das fibras ocas QDP-01 serviu de referência para as demais extrusões. Na síntese das fibras ocas QDP-02 a QDP-15, avaliou-se o efeito das composições das soluções poliméricas e banhos de precipitação na morfologia final da fibra oca. A Figura 3.4 representa esquematicamente o sistema de fiação de fibras ocas utilizando a extrusora quádrupla.



**Figura 3.4:** Representação esquemática do sistema utilizado para o processo de fiação utilizando uma extrusora anular quádrupla.

Ao sair do tanque, as fibras eram recolhidas e armazenadas em um recipiente com água microfiltrada e as metodologias de troca de solventes e secagem das fibras ocas obtidas por extrusão quádrupla foi idêntica ao descrito anteriormente para as fibras ocas obtidas por extrusão tripla.

### 3.3 Preparo de fibras ocas por separação de fases induzida termicamente

Para o preparo de fibras ocas pela técnica de precipitação térmica, o polímero PU1185A10 em forma de grânulos era fundido em uma extrusora térmica (*LAB-16/40, AX Plásticos*) na presença de diluentes ou cargas. Apenas em uma condição (branco), o PU foi processado sem a presença de outros componentes. Detalhes da extrusora térmica são apresentados na Figura 3.5 (a). O parafuso sem fim com relação L/D de 26 (416 mm de comprimento e 16 mm de diâmetro) tinha a função de transportar o material até a saída da extrusora, sua velocidade foi ajustada em 5 rotações por minuto. As condições de temperatura para o processamento do PU foram definidas por OERTEL (1985). A extrusora dispunha de 4 regiões de aquecimento cujos ajustes de temperatura foram: 191°C para regiões 1 (alimentação) e 2 (compressão inicial); 185°C para a região 3 (descompressão); 175°C para a região 4 (compressão final). Para promover a geometria oca da fibra, uma extrusora anular simples com 2 orifícios concêntricos foi adaptada na seção final da extrusora térmica, de saída do fluido fundido, conforme apresentado na Figura 3.5 (a). Detalhes da extrusora anular são apresentados nas Figuras 3.5 (b), (c) e (d). No orifício interno da extrusora anular foi pressurizado óleo mineral (*Vetec*) a 3 bar de pressão, sem ajuste de vazão, para promover o orifício da fibra oca. No espaço anular da extrusora escoava o fluido fundido. Uma resistência elétrica também foi adaptada na extrusora anular com temperatura ajustada em 125 °C a fim de evitar precipitação de polímero e entupimento deste. Por fim, o fluido fundido sofria uma precipitação instantânea ao cair em um tanque contendo água microfiltrada a 25 °C e as fibras formadas eram recolhidas através de uma bobina com um motor adaptado, conforme representado na Figura 3.5 (e). A bobina motorizada também promovia um tensionamento para as fibras ocas. A velocidade de recolhimento da fibra foi ajustada em 8 metros.min<sup>-1</sup> para todas as condições avaliadas.



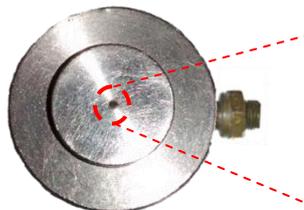
(a)

polímero fundido

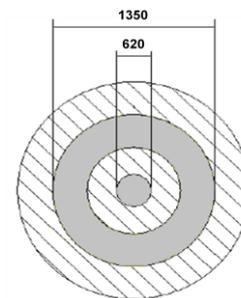
óleo mineral



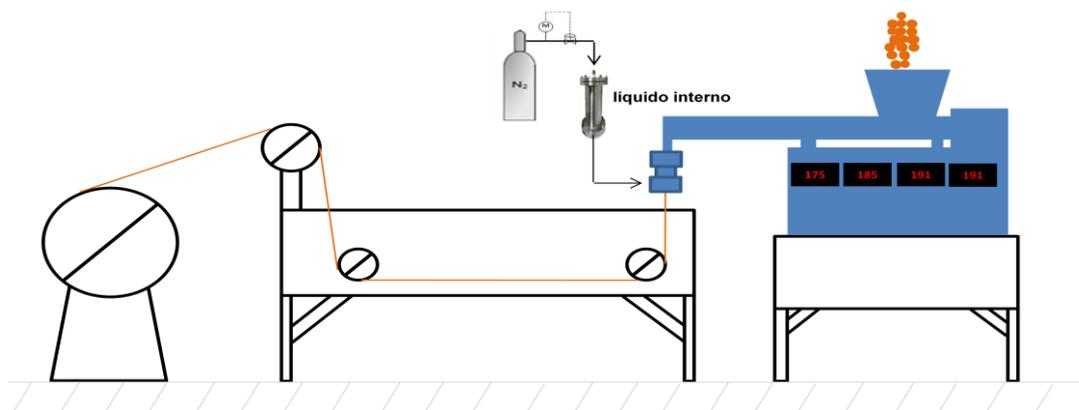
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 3.5:** Sistema de preparo de fibras ocas por extrusão térmica (a) extrusora térmica (b) extrusora anular simples (c) seção axial da extrusora anular simples (d) dimensão do espaço anular em  $\mu\text{m}$  (e) esquema de preparo de fibras ocas por inversão térmica.

As concentrações de PU, diluente e carga para o preparo de fibras ocas por inversão de fases com alteração da temperatura são descritas na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Descrição das condições utilizadas para o preparo de fibras ocas pela técnica de inversão de fases com alteração da temperatura.

Ref.	Carga ou diluente	Concentração da carga ou diluente [%] m/m	Concentração PU [%] m/m
TE-01	-	-	100
TE-02	óleo mineral	20*	80*
TE-03	NMP	20	80
TE-04	PVP	10	90
TE-05	aerosil <sup>®</sup> 200	10	90
TE-06	carvão ativado	10	90
TE-07	Zeólita 5A	10	90
TE-08	MoS <sub>2</sub>	10	90
TE-09	MoS <sub>2</sub> /zeólita 5A	5/10	85

\*Concentração inicial, antes do processamento.

Inicialmente, o PU foi processado sem a adição de aditivos ou cargas (Ref. TE- 01). Para avaliar a possibilidade de formação de uma morfologia anisotrópica e porosidade na seção transversal das fibras ocas, o uso de cargas e diluentes foi avaliado. No preparo das fibras ocas Ref. TE-02, inicialmente 80% (m/m) de PU ficou em contato com 20% (m/m) de óleo mineral, por 48 horas. Durante esse período não foi verificado inchamento dos grânulos de polímero pelo diluente. O excesso de óleo foi descartado e os grânulos de PU cobertos por uma camada de óleo (concentração indefinida) foram processados. Já no preparo das fibras ocas Ref. TE-03, houve inchamento do PU após 24 horas em contato com NMP. Os grânulos que se juntaram foram separados e colocados na extrusora térmica para processamento. O PVP do tipo *K-90* (*Sigma-Aldrich*) foi utilizado como aditivo macromolecular para o preparo das fibras ocas Ref. TE-04. Aerosil<sup>®</sup> 200 (*Evonik*) é uma carga hidrofílica tixotrópica de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), com uma área específica de 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e foi processado juntamente com o PU para a o preparo das fibras ocas Ref. TE-05. Carvão ativado (*Vetec*) também foi utilizado para o preparo das fibras ocas Ref. TE-06. As zeólitas 5A

(*Oxapen 5A*) e o  $\text{MoS}_2$  (*Metalite*) foram utilizadas no preparo das fibras ocas Ref. TE- 07 a TE-09.

Após o processamento das membranas, o procedimento de troca de solventes foi realizando deixando as fibras em etanol hidratado (*Vetec*, com grau de pureza mínimo 95%) por 2 horas e posteriormente em hexano (*Vetec*, mistura de isômeros com grau de pureza mínimo 65%) por mais 2 horas. Após este tempo, as fibras ocas foram secas em capela com exaustão forçada por 12 horas.

### **3.4 Caracterização das partículas**

O tamanho médio das partículas, utilizadas no preparo de membranas híbridas, foi determinado por um caracterizador de partículas (*LB-550, Horiba*). Para a determinação do tamanho médio, cerca de 0,1% em massa de partícula era diluída em água deionizada ou etanol anidro. Posteriormente a solução era agitada em sonicador (*XL 2000 Microson<sup>TM</sup>, Qsonica*) por 10 minutos para promover uma maior dispersão das partículas. Após a agitação ultrassônica, parte da solução era adicionada em uma cubeta de quartzo para ser inserida no equipamento de análise e ser determinado o diâmetro médio das partículas.

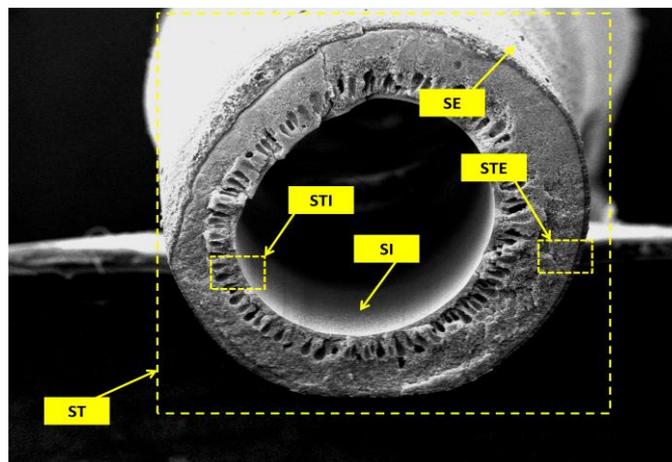
### **3.5 Caracterização das membranas poliméricas**

A morfologia e as propriedades térmicas das membranas poliméricas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânico (DMA). A seguir, as principais técnicas empregadas neste trabalho são sucintamente apresentadas.

#### **3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura**

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite determinar a morfologia de materiais poliméricos. Além disso, é possível determinar a extensão de poros no material bem como o seu tamanho e a espessura da membrana formada. A verificação da morfologia das membranas produzidas foi realizada por microscópio eletrônico de varredura (*Quanta 200, Fei Company* e *EVO MA-1, ZEISS*). As membranas a serem observadas foram previamente preparadas submergindo as amostras em nitrogênio líquido para assim, fraturá-las sem o risco de deformação da estrutura. Depois, as amostras foram colocadas em um suporte de latão, sendo mantidas por fita adesiva de dupla face para então serem metalizadas com ouro em metalizador (*JFC -1500, Jeol* e

Q150R ES, Quorum). Na análise das membranas planas e fibras ocas foram observadas as seguintes regiões: a superfície externa (SE); a superfície interna (SI) a seção transversal (ST), a seção transversal próxima à superfície superior (STE) e a seção transversal próxima à superfície interna (STI). A Figura 3.6 exemplifica as regiões que foram observadas pelo MEV.



**Figura 3.6:** Representação esquemática das diferentes regiões fotomicrografadas durante a caracterização morfológica das membranas.

### 3.5.2 Análise termogravimétrica

Um analisador termogravimétrico (TGA) (*Pyris 1 TGA, Perkin Elmer*) foi utilizado para medir a variação da perda de massa da membrana polimérica em função da temperatura. Para a análise, foram utilizados cerca de 10 mg de amostra de cada material na câmara de aquecimento com atmosfera de  $N_2$ . O ensaio foi realizado no intervalo de 50 a 700 °C, a uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ .

### 3.5.3 Análise dinâmico-mecânica

Um analisador dinâmico-mecânico (DMA) (*Tritec 2000 DMA, Perkin Elmer*) foi utilizado para medir as propriedades mecânicas e viscoelásticas em função da temperatura, tempo e frequência das membranas poliméricas quando submetida a uma força periódica. Por esta técnica é possível obter comportamento de relaxação e de escoamento, transição vítrea, amolecimento, módulo de Young, cisalhamento, composição de misturas, entre outros. Para o ensaio de análise dinâmico-mecânica as membranas foram cortadas com um comprimento de 10 mm para ser fixada em um

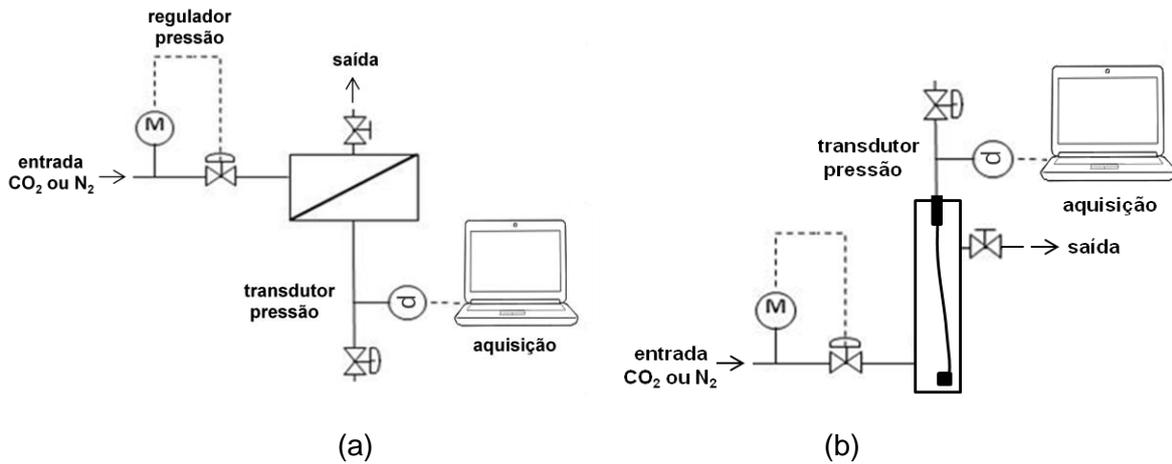
porta amostra contendo uma garra de tração. O ensaio foi realizado no intervalo de -100 a 100 °C, a uma velocidade de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> e frequência de 1 Hz.

### **3.6 Determinação das propriedades de transporte**

Testes de permeação de gases e de líquidos caracterizam as membranas quanto às propriedades de transporte (permeabilidade e seletividade de componentes) e mostrarão o desempenho do processo na remoção de compostos sulfurados.

#### **3.6.1 Permeação de gases**

Para verificar se as membranas confeccionadas no laboratório não apresentaram defeitos, as membranas planas e as fibras ocas foram caracterizadas quanto à permeação de N<sub>2</sub> (nitrogênio) e CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) puros em de um sistema de permeação de gases. Elevados valores de permeabilidade e valores de seletividade ideal de CO<sub>2</sub> em relação ao N<sub>2</sub> inferiores ou próximos a um valor unitário indicam possíveis defeitos no material ou presença de porosidade na camada seletiva da membrana, uma vez que o CO<sub>2</sub> tem mais afinidade com a membrana polimérica de PU. Para o caso das membranas produzidas na geometria plana, a amostra era acondicionada em uma célula de permeação de aço inoxidável contendo uma entrada para o gás de alimentação e uma saída para o permeado. O lado superior da membrana estava posicionado na entrada e saída de gás da alimentação e o lado inferior da membrana ficava posicionado na saída do permeado. No momento do teste, CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> era selecionado, e o lado da alimentação era pressurizado com o gás, mantendo a válvula de saída da alimentação fechada. No lado correspondente ao permeado, um aumento de pressão com a evolução do tempo de permeação era acompanhado por um transdutor de pressão. O volume da câmara do permeado que era fechada por uma válvula agulha, era determinado previamente por meio de um método de calibração. Detalhes da calibração do volume do permeado podem ser verificados no ANEXO A. Para os testes com a membrana produzida na geometria fibra oca, um módulo metálico era utilizado no lugar da célula de permeação, para acomodar uma fibra oca. Neste caso, a região externa da fibra ficava em contato com a entrada e saída de gás da alimentação e a região interna da fibra ficava conectada com a saída de permeado do módulo. A saída do permeado era conectada à uma câmara contendo uma válvula agulha de bloqueio e um transdutor de pressão. O volume da câmara de permeado também foi determinado por calibração em condições normais de temperatura e pressão (CNTP). A Figura 3.7 descreve os sistemas de permeação de gases utilizados para a realização deste trabalho.



**Figura 3.7:** Sistemas de permeação para a determinação da permeabilidade de gás. (a) sistema para membranas planas (b) sistema para fibra oca.

Os testes de permeação de gás foram todos realizados na temperatura de 25 °C. A vazão de permeado pode ser correlacionada com o aumento da pressão no lado do permeado e a permeância pode ser determinada a partir da Equação 3.1:

$$\left(\frac{\Lambda}{L}\right) = \frac{dp}{dt} \cdot \left(\frac{V_{\text{sistema}}}{A \cdot \Delta p}\right) \cdot \left(\frac{T_{\text{CNTP}}}{T_{\text{amb}} \cdot P_{\text{CNTP}}}\right) \quad (3.1)$$

onde  $(\Lambda \cdot L^{-1})$  é a permeância, normalmente expressa em unidades de permeação de gás (GPU, em inglês), sendo  $1\text{GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}(\text{CNTP})$ ,  $(dp \cdot dt^{-1})$  corresponde à variação da pressão com o tempo, obtida pelo transdutor de pressão,  $(V_{\text{sistema}})$  é o volume da câmara de permeado calibrado na CNTP,  $(A)$  é a área de permeação da membrana,  $(\Delta p)$  é a pressão da alimentação de gás,  $(T_{\text{amb}})$  é a temperatura nas condições de operação e  $(T_{\text{CNTP}})$  e  $(P_{\text{CNTP}})$  são as correções de temperatura e pressão, respectivamente, na CNTP.

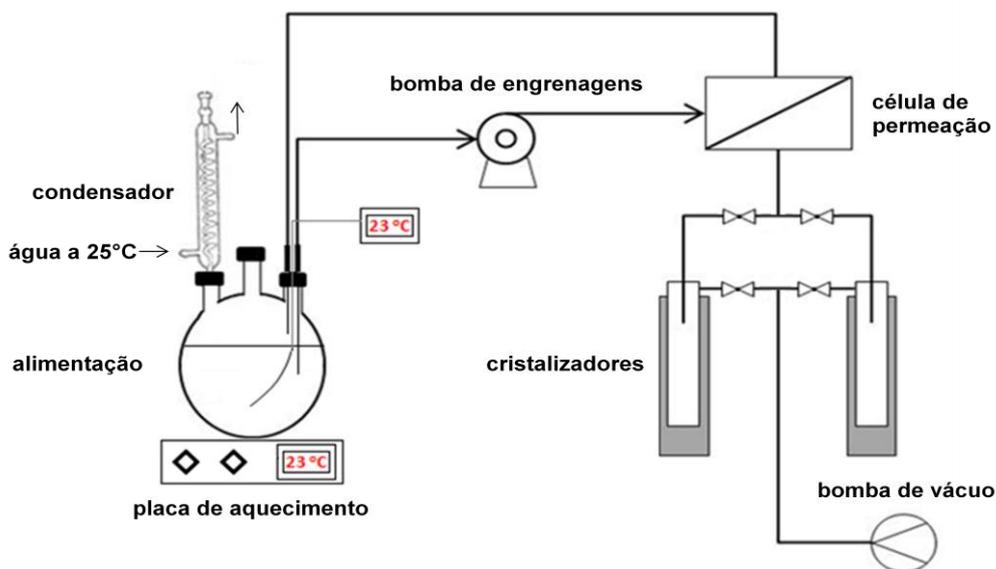
Por fim, o coeficiente de permeabilidade pode ser obtido normalizando a permeância pela espessura da membrana, como expressa na Equação 3.2.

$$\Lambda = \left(\frac{\Lambda}{L}\right) \cdot L \quad (3.2)$$

onde  $(\Lambda)$  corresponde ao coeficiente de permeabilidade, normalmente expressa em Barrer, sendo  $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}(\text{CNTP})$ .

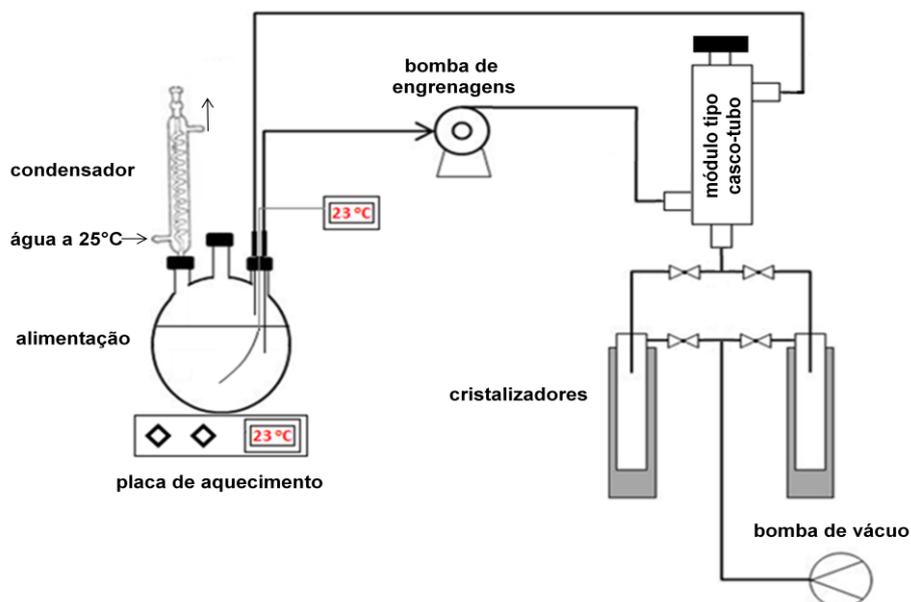
### 3.6.2 Pervaporação

A determinação da permeabilidade de componentes presentes na alimentação na fase líquida foi realizada por meio do processo de PV. A solução contendo os hidrocarbonetos líquidos e o contaminante sulfurado foi acondicionada em balão de vidro com temperatura controlada por uma placa de aquecimento. Para o caso das membranas produzidas na geometria plana, a membrana foi acondicionada em uma célula de permeação de aço inoxidável contendo uma entrada para a alimentação do líquido e duas saídas, uma para o concentrado e outra para o permeado. O lado superior da membrana ficava posicionado para a entrada da alimentação e a saída do concentrado e o lado inferior da membrana ficava posicionado para a saída do permeado. A linha do concentrado retornava para o mesmo balão de vidro por uma bomba de engrenagens (*Gear Pump Drive, Cole Parmer*) adaptada em linha. Uma bomba de vácuo (*E2M 0.7, Edwards*), responsável por promover a diferença de pressão de vapor entre a alimentação e o permeado, foi conectada à uma grade de vidro com a função de coletar o vapor de permeado, por cristalizadores imersos em nitrogênio líquido a  $-196^{\circ}\text{C}$ . A pressão da bomba de vácuo no lado do permeado foi medida por meio de um sensor *Pirani* (*APG100, Edwards*). A coleta do permeado era realizada no estado estacionário e o líquido coletado nos cristalizadores, correspondente ao permeado, foi pesado para determinação do fluxo de permeado. A Figura 3.8 representa o sistema de PV utilizando uma célula de permeação.



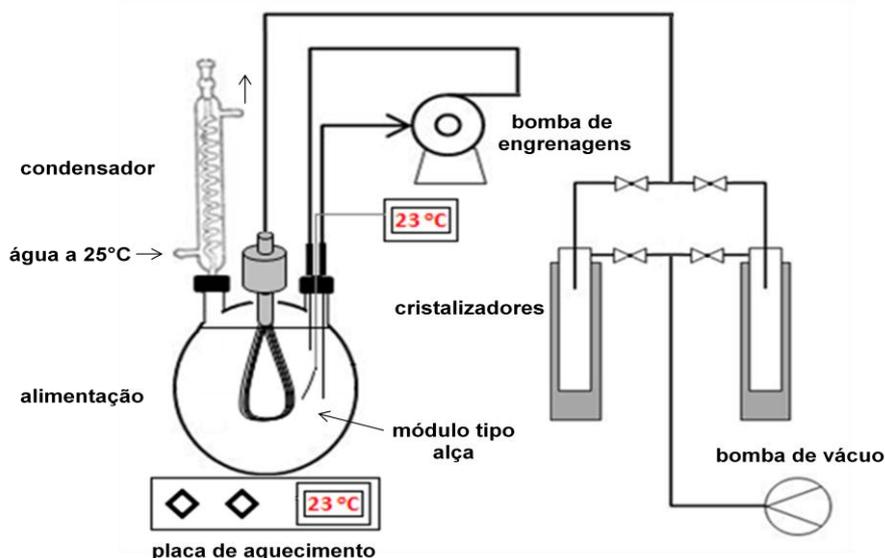
**Figura 3.8:** Fluxograma da unidade de PV utilizando uma célula de permeação para acondicionamento de membranas na geometria plana.

Para o caso das membranas produzidas na geometria fibras ocas, duas configurações de módulos foram testadas: módulo tipo “casco e tubo” e módulo tipo “alça”. Detalhes da fabricação dos módulos são apresentados no ANEXO B. Para os testes de PV com a configuração tipo “casco e tubo”, a célula de permeação foi retirada para a entrada do módulo, tendo a alimentação do líquido e saída do concentrado sendo realizadas pelo casco do módulo enquanto a coleta do permeado era realizada pelo lúmen das fibras, conforme representado na Figura 3.9.



**Figura 3.9:** Fluxograma da unidade de PV utilizando um módulo tipo “casco-tubo” para acondicionamento de membranas na geometria fibras ocas.

Na configuração tipo “alça”, o módulo foi introduzido diretamente no balão volumétrico, conforme representado na Figura 3.10 e o permeado também foi coletado pelo lúmen das fibras.



**Figura 3.10:** Fluxograma da unidade de PV utilizando um módulo tipo “alça” para acondicionamento de membranas na geometria fibras ocas.

Para a determinação das composições da alimentação e do permeado, as amostras eram analisadas em um cromatógrafo a gás (*CLARUS 500, Perkin Elmer*), usando uma coluna capilar de sílica (*Equity 1701, Supelco*) e um detector por ionização de chama (FID, em inglês). A injeção das amostras no equipamento era feita com uma seringa com escala em microlitros. Detalhes da análise no cromatógrafo são apresentadas no ANEXO C.

O fator de enriquecimento ( $\beta$ ) utilizado para medição da eficiência do processo de PV neste estudo foi determinado pela Equação 2.2, apresentada na seção 2.1 da Revisão Bibliográfica. Além do fator de enriquecimento, o processo de pervaporação era caracterizado por medidas de fluxo de permeado. Na literatura, como meio comparativo é comum normalizar o fluxo de permeado ( $J_N$ ) pela espessura da membrana, conforme apresentado na Equação 3.3.

$$J_N = \frac{Q}{A \cdot t} \cdot L \quad (3.3)$$

Apesar da normalização do fluxo de permeado, resultados obtidos em diferentes condições de operação não podem ser comparados diretamente relacionando o fluxo dos componentes permeantes. Desta maneira também foi calculado o coeficiente de permeabilidade ( $\lambda$ ), através da Equação 3.4, por ser uma

propriedade intrínseca do material, que permite comparar diversos resultados, independente da condição de operação (BAKER, 2010).

$$\Lambda_i = \frac{J_i \cdot L}{\gamma_i^A x_i^A P_i^{sat} - x_i^P P^P} \quad (3.4)$$

onde ( $\gamma_i$ ) é o coeficiente de atividade da espécie ( $i$ ) na solução, ( $x_i$ ) é a fração molar de ( $i$ ) na solução, ( $P_i^{sat}$ ) é a pressão de vapor de ( $i$ ) na a solução e ( $P^P$ ) é a pressão no lado do permeado. Na maioria dos casos, o lado do permeado está sob alto vácuo, podendo-se assumir ( $P^P$ ) como zero, tornando o termo referente ao permeado como nulo. O coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) é calculado a partir do modelo de energia livre de Gibbs em excesso. Diferentes modelos termodinâmicos são encontrados na literatura para se obter o coeficiente de atividade, tal como, modelo de Margules, Wilson, NRTL e UNIQUAC. Para este trabalho foi empregado o modelo de Wilson cuja função depende apenas da concentração das espécies e de parâmetros tabelados (SMITH e VAN NESS, 2007). A dedução da Equação 3.4 é apresentada no ANEXO D.

### 3.6.3 Composição da carga líquida

A composição da carga líquida utilizada para a realização dos ensaios de PV foi montada com base em um resultado de consultoria da empresa *Walter Lazzarini Consultoria Ambiental* para a Refinaria de Paulínia (REPLAN) no ano de 2006.

De acordo com os dados da consultoria, a REPLAN possui duas unidades de hidrodessulfurização (U-1280 e U-2280) e usam a tecnologia *PRIME G+* da empresa *Axens*. As unidades foram projetadas para tratar cada uma 4.400 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup> de nafta oriunda das unidades de craqueamento fluido catalítico (FCC, em inglês). O objetivo das unidades é remover os compostos de enxofre para produzir uma gasolina com teor máximo de 50 mg.kg<sup>-1</sup>. A Tabela 3.5 apresenta uma análise da carga de nafta normalmente tratada nessas unidades, nas quais o teor de enxofre corresponde a 1.345 mg.kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 3.5:** Análise detalhada da carga de nafta normalmente tratada nas unidades U-1280 e U-2280.

nº carbonos	parafinas	isoparafinas	olefinas	naftênicos	aromáticos	não identif.
4	0,67	0,28	2,76	-	-	-
5	1,83	3,6	12,05	0,25	-	-
6	1,28	3,22	8,08	1,42	0,69	-
7	1,53	2,21	5,53	1,95	3,15	-
8	1,19	3,54	3,48	2,06	6,31	-
9	0,68	1,94	0,25	2,51	7,13	-
10	0,58	1,33	-	1,03	7,7	-
11+	0,43	0,13	-	0,08	4,03	-
<b>Subtotal</b>	<b>8,19</b>	<b>16,25</b>	<b>32,15</b>	<b>9,3</b>	<b>29,01</b>	<b>5,1</b>
Total % (m/m)	100					

Os resultados apresentados na Tabela 3.5 mostram que 5,1% (m/m) da composição total da nafta correspondem a compostos não identificados. Neste trabalho, para compor uma nafta sintética foi escolhido um solvente para cada classificação de hidrocarbonetos e as concentrações também foram baseadas na Tabela 3.5. A composição final da nafta sintetizada no laboratório (PAM/PEQ/COPPE) é apresentada na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6:** Composição da nafta sintetizada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE).

Solvente	Solvente	Fabricante	% (m/m)
Parafínico	n-octano	Vetec (grau de pureza mín. 99 %)	9,66
Isoparafínico	iso-octano	Vetec (grau de pureza min. 99,5 %)	17,25
Aromático	tolueno	Vetec (grau de pureza min. 99,5%)	32,21
Olefínico	1-hexeno	Vetec (grau de pureza min. 98,5%)	31,40
Sulfurado	2-metil-tiofeno	Aldrich (grau de pureza min. 98 %)	0,14

Para a maioria dos ensaios de PV, optou-se por utilizar uma composição mais simples de uma mistura binária contendo  $1.500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de 2-metil-tiofeno (*Aldrich*, com grau de pureza min. 98 %) em iso-octano (*Vetec*, com grau de pureza min. 99,5%). A carga de nafta sintetizada no laboratório foi utilizada para os ensaios finais de validação desse trabalho. Os ensaios com a mistura multicomponentes é mais representativo da carga real e pode-se avaliar o efeito combinado dos componentes indesejáveis no fluxo de permeado e na plastificação da membrana.

## 4. Resultados e Discussão

---

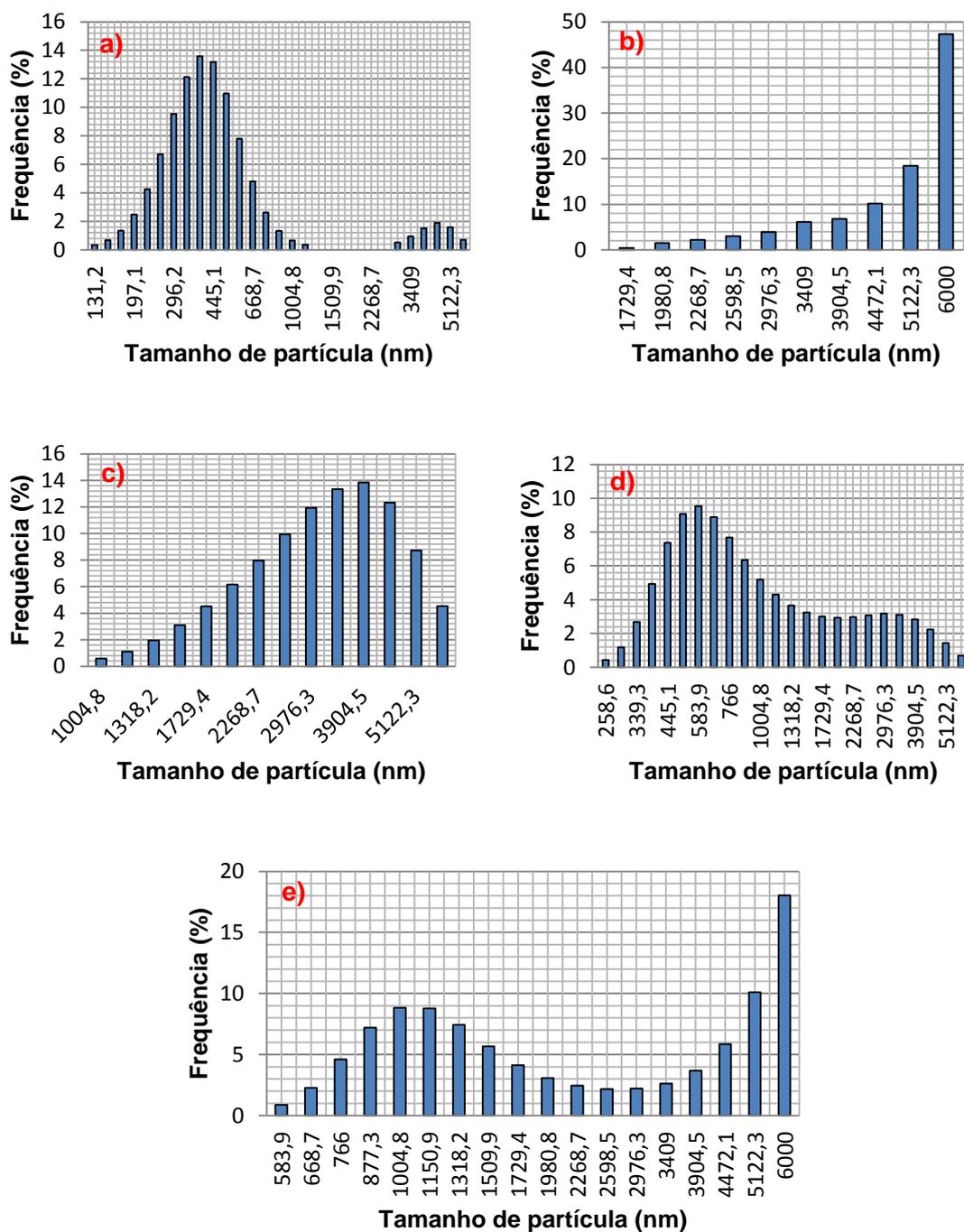
Neste capítulo são apresentados os resultados referentes ao desenvolvimento de membranas produzidas na geometria plana e fibras ocas para aplicação na dessulfurização de combustíveis por pervaporação (PV). A caracterização destas membranas e das partículas utilizadas no preparo de membranas com cargas funcionais também é apresentada. As discussões em relação à influência das variáveis de síntese sobre a morfologia e propriedades das membranas produzidas são amplamente apresentadas. As propriedades de transporte para gás e para líquido também são apresentadas e discutidas neste capítulo.

### 4.1 Determinação do diâmetro de partículas

Partículas inorgânicas foram utilizadas no preparo de membranas com cargas funcionais na geometria plana e fibras ocas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de transporte, bem como facilitar o processo de extrusão das fibras ocas. O diâmetro médio das partículas inorgânicas foi determinado por caracterizador de partículas e os resultados são apresentados na Tabela 4.1. A Figura 4.1 também apresenta a distribuição do tamanho de partículas para cada carga inorgânica caracterizada. Tamanho de partículas elevado aumentam as chances de defeitos na matriz polimérica (GOH, *et al.*, 2011).

**Tabela 4.1:** Diâmetro médio das partículas inorgânicas utilizadas no preparo de membranas com cargas funcionais.

Carga inorgânica	Diâmetro médio (nm)
Carvão ativado ( <i>ConoccoPhillips</i> )	661,9
Carvão ativado ( <i>Vetec</i> )	Acima de 6.000
MoS <sub>2</sub> ( <i>Metalite</i> )	3.127,7
Zeólita AgY	1.237,0
Zeólita 5A ( <i>Oxapen 5A</i> )	2.696,4



**Figura 4.1:** Distribuição de tamanho de partículas para diferentes cargas inorgânicas. (a) carvão ativado (*ConoccoPhillips*) (b) carvão ativado (*Vetec*) (c)  $\text{MoS}_2$  (*Metalite*) (d) zeólita AgY (e) zeólita 5A.

Os resultados de distribuição de tamanho de partículas para a carga de carvão ativado do fabricante *ConoccoPhillips*, apresentados na Figura 4.1 (a), mostraram distribuições Gaussianas em 2 regiões distintas, o que pode ser atribuído a uma pequena aglomeração de partículas na solução. O diâmetro médio da partícula de

carvão ativado do fabricante *Vetec* não foi possível de ser calculado, uma vez que a distribuição de tamanho ultrapassou o limite máximo do equipamento de 6  $\mu\text{m}$ , conforme apresentado na Figura 4.1 (b). O carvão ativado escolhido para compor a solução polimérica, que formará a camada seletiva da fibra oca composta, foi o do fabricante *ConoccoPhillips*, que apresenta diâmetro de partículas menor do que o fabricante *Vetec*, para evitar defeitos nessa camada. A partícula de  $\text{MoS}_2$  apresentou uma distribuição Gaussiana próxima do limite de detecção do equipamento, porém a maior frequência de tamanho de partículas ficou dentro do limite do equipamento, conforme apresentado na Figura 4.1 (c). A distribuição de tamanho de partículas para as zeólitas AgY (Figura 4.1 (d)) apresentou uma característica bimodal, enquanto para a zeólita 5A (Figura 4.1 e)) observou-se um diâmetro médio entre 1.000 e 1.150 nm e uma aglomeração maior de partículas representada por tamanhos maiores que 6.000 nm. No caso da *Aerosil 200*<sup>®</sup>, por ser bastante higroscópica, as partículas se aglomeraram facilmente em exposição com o ar atmosférico e o tamanho de partículas não foi determinado.

## 4.2 Membranas planas obtidas por evaporação de solvente

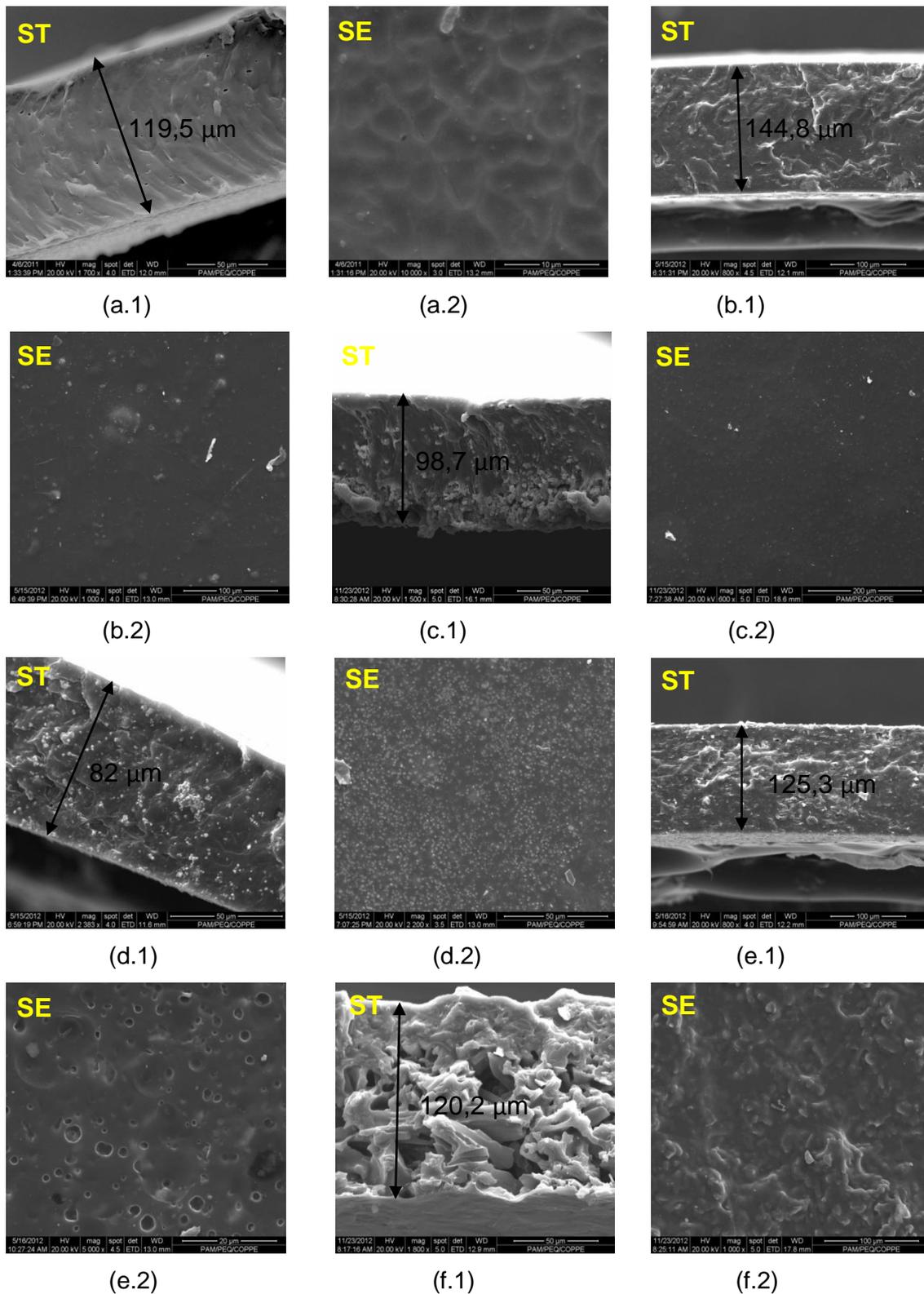
Membranas isotrópicas densas foram obtidas por inversão de fases com alteração da composição promovida pela evaporação de solvente. A adição de cargas inorgânicas na matriz polimérica das membranas de poli(uretano), PU, com o objetivo de avaliar o desempenho no processo de dessulfurização também foi realizada.

### 4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.2 apresenta os resultados de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas confeccionadas na geometria plana. Para todas as membranas preparadas por inversão de fases com evaporação de solvente não se observou nas fotomicrografias a presença de defeitos, provavelmente devido à elevada espessura do filme formado. Para a membrana produzida com PU puro (PL-01) observam-se irregularidades na superfície externa da membrana (Figura 4.2 (a.2)), provavelmente surgido pelo aparecimento de fenômenos interfaciais durante a precipitação, tal como o efeito Maragani (BRAGA Jr. (2011)). O solvente tetrahydrofurano (THF) é bastante volátil na temperatura ambiente (ca. 25°C) e é provável que a irregularidade na superfície também seja resultante da alta taxa de evaporação de solvente. As propriedades de transporte da membrana PL-01 foram determinadas, servindo de referência para as membranas com presença de partículas ou produzidas na geometria fibras ocas.

Para a membrana contendo a zeólita 5A (PL-02) na matriz polimérica, observou-se o aparecimento de partículas na superfície da membrana (Figura 4.2 (b.2)). Esta situação se intensificou com o aumento da concentração da zeólita na membrana (PL-03), observando-se inclusive aglomeração maior de partículas na seção transversal inferior da membrana (Figura 4.2 (c.1)). Também não se observou uma boa dispersão de partículas para a membrana contendo a zeólita AgY (PL-04) na matriz polimérica, conforme revelado na Figura 4.2 (d.1) e (d.2).

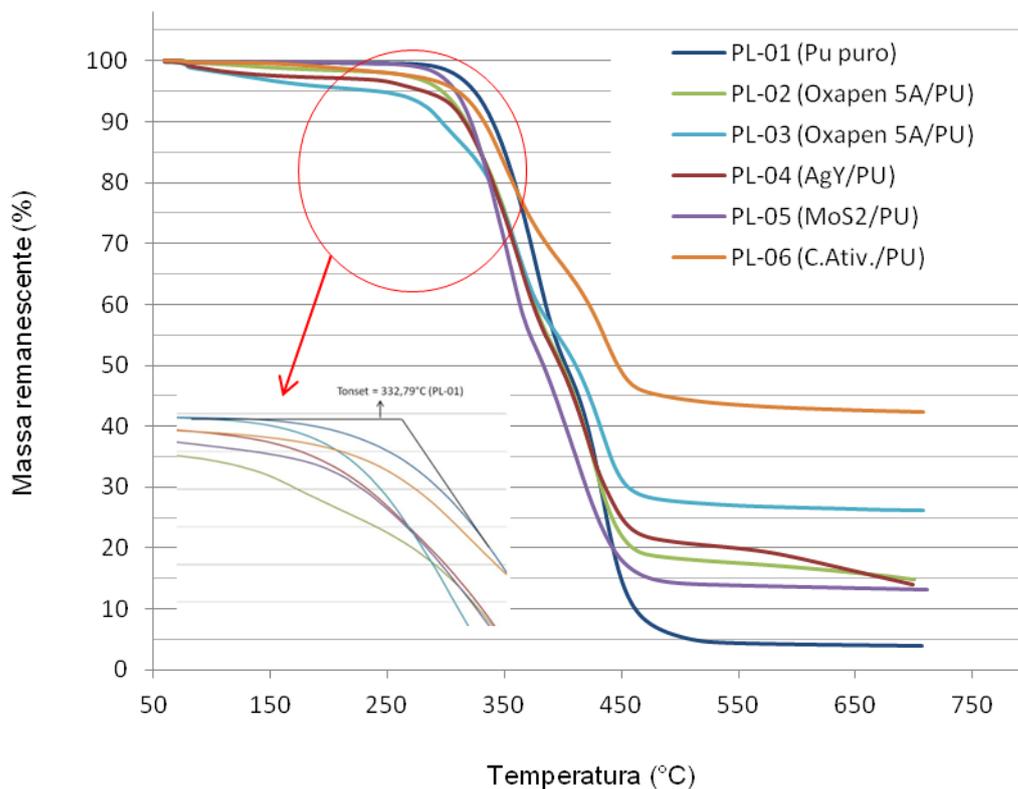
Para a membrana contendo  $\text{MoS}_2$  (PL-05) na matriz polimérica, observou-se uma boa dispersão das partículas e presença de poros superficiais, provavelmente promovidos pelo aparecimento de fenômenos interfaciais durante a precipitação (Figura 4.2 (e.1) e (e.2)). No caso da membrana contendo carvão ativado (*Vetec*) na matriz polimérica (PL-06), se observou uma concentração elevada de partículas de carvão na superfície (Figura 4.2 (f.2)) e presença de vazios ao longo da seção transversal (Figura 4.2 (f.1)), o que foi atribuído à alta concentração de partículas na matriz polimérica (4% (m/m) de carvão na solução) e pelo elevado tamanho das partículas. Na Figura 4.2 (f.1) também pode ser observada uma maior densificação na seção transversal superior da membrana, região onde a precipitação é iniciada quando a solução fica exposta à atmosfera ambiente.



**Figura 4.2:** Fotomicrografias das membranas com geometria plana. (a) PL-01 (b) PL-02 (c) PL-03 (d) PL-04 (e) PL-05 (f) PL-06. Obs.: Simbologia apresentada na Tabela 3.1.

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a alteração na resistência térmica das membranas com a presença de partículas inorgânicas na matriz polimérica, determinou-se a degradação do material com o aumento de temperatura. A Figura 4.3 apresenta os resultados de caracterização por análise termogravimétrica (TGA) das membranas planas.



**Figura 4.3:** Análise termogravimétrica das membranas planas produzidas por inversão de fases com evaporação de solvente sem (PL-01) e com a presença de partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06).

Os resultados de TGA apresentados na Figura 4.3 indicam que a membrana de PU puro, PL-01, apresentou melhor estabilidade térmica que as demais, como observado pela maior temperatura para iniciar a redução de massa. A partir dos resultados apresentados no gráfico da Figura 4.3, determinou-se a perda de massa total (%) e a temperatura na qual se inicia a degradação térmica ( $T_{onset}$ ), para a faixa de temperatura avaliada. Essas informações estão apresentadas na Tabela 4.2.

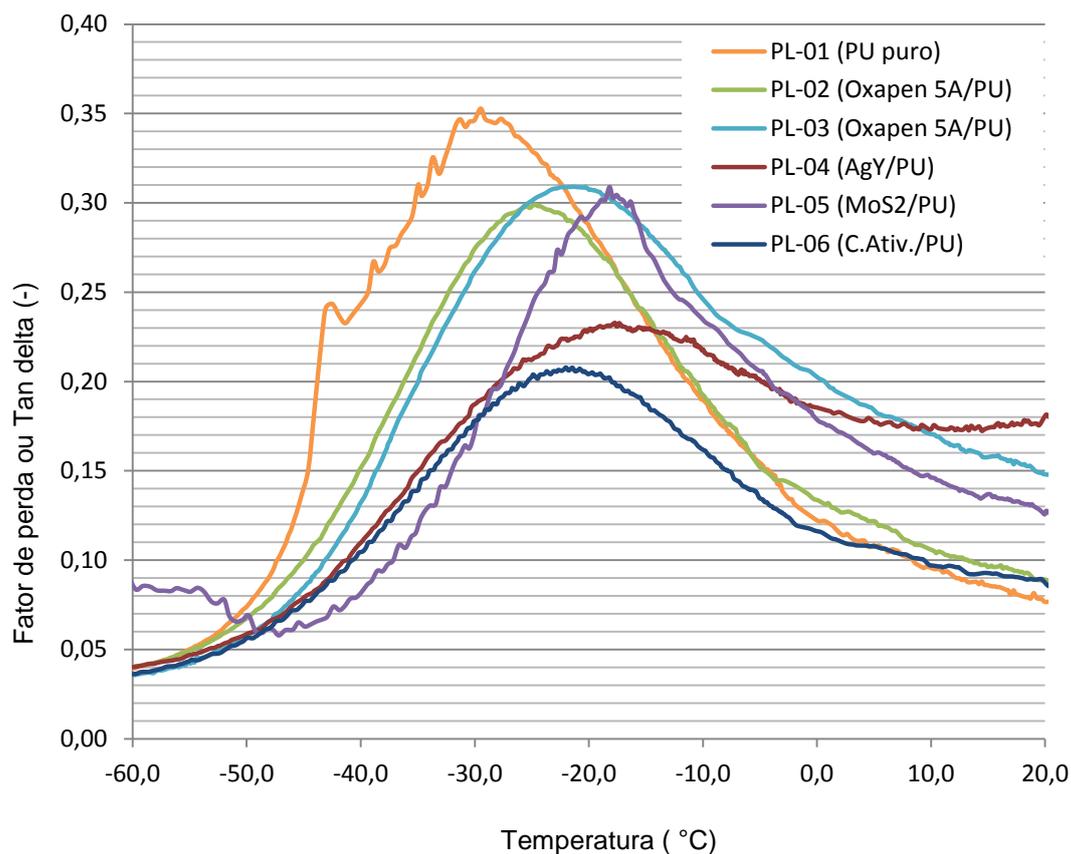
**Tabela 4.2:** Perda de massa total e temperatura do início da perda de massa da membrana de poli(uretano), PL-01, e das membranas com partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06).

Ref.	$T_{onset}$ (°C)	Perda de massa (%)
PL-01 (PU puro)	332,79	96,08
PL-02 (Oxapen 5A/PU)	314,55	85,23
PL-03 (Oxapen 5A/PU)	318,38	73,56
PL-04 (AgY/PU)	314,45	85,93
PL-05 (MoS <sub>2</sub> /PU)	312,78	86,79
PL-06 (C.Ativ./PU)	315,77	57,60

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 revelaram que a adição de partículas na membrana polimérica levou a uma redução no início da degradação térmica ( $T_{onset}$ ) provavelmente promovida por fracas interações entre as partículas e a matriz polimérica, ocasionando uma redução na estabilidade térmica da membrana (GOH, *et al.*, 2011). Os resultados também mostram que o aumento da concentração das partículas inorgânicas promoveu uma menor perda de massa, equivalente a quantidade de carga adicionada na matriz polimérica, o que era esperado, uma vez que as partículas inorgânicas apresentam uma temperatura de degradação superior ao PU.

#### 4.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Por meio da análise dinâmico-mecânica é possível obter informações sobre transições termodinâmicas de pseudo-segunda ordem, como é o caso da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e pelo máximo do módulo de perda ( $E''$ ). A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento determina o fator de perda ( $\tan \delta$ ). Na Figura 4.4 é apresentado o comportamento dinâmico-mecânico em função da temperatura, obtido para as membranas planas.



**Figura 4.4:** Análise-dinâmica mecânica das membranas planas produzidas por inversão de fases com evaporação de solvente sem (PL-01) e com a presença de partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06).

O máximo do fator de perda, apresentado na Figura 4.4 determina a transição entre o estado vítreo e elastomérico ( $T_g$ ). O valor obtido para cada membrana polimérica é apresentado na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Temperatura de transição vítrea da membrana de poli(uretano), PL-01, e das membranas com partículas inorgânicas (PL-02 a PL-06) determinada por análise dinâmico-mecânica.

Ref.	$T_g$ (°C)
PL-01 (PU puro)	-29,5
PL-02 (Oxapen 5A/PU)	-24,6
PL-03 (Oxapen 5A/PU)	-21,3
PL-04 (AgY/PU)	-17,7
PL-05 (MoS <sub>2</sub> /PU)	-18,2
PL-06 (C.Ativ./PU)	-22,0

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 revelaram que a presença das partículas inorgânicas na matriz polimérica elevou a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da membrana, quando comparado à membrana plana de PU puro (PL-01), indicando que as interações entre as partículas e os grupos químicos presentes na cadeia polimérica reduzem a mobilidade segmental do poli(uretano). Essa característica pode reduzir o inchamento da membrana e promover uma melhora na capacidade de separação em ensaios de PV.

#### 4.2.4 Propriedades de transporte

##### 4.2.4.1 Permeação de gás

Ensaio de permeação utilizando  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  foram realizados com a membrana plana de PU (PL-01) para determinação das propriedades intrínsecas do material e são apresentados na Tabela 4.4. Polímeros elastoméricos, tais como o PU, a etapa de solubilidade é dominante no processo de permeação e os gases mais condensáveis, como o  $\text{CO}_2$ , são mais permeáveis (BAKER, 2004).

**Tabela 4.4:** Permeabilidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  em membrana de PU (PL-01). Testes realizados a 25°C e 5 bar.

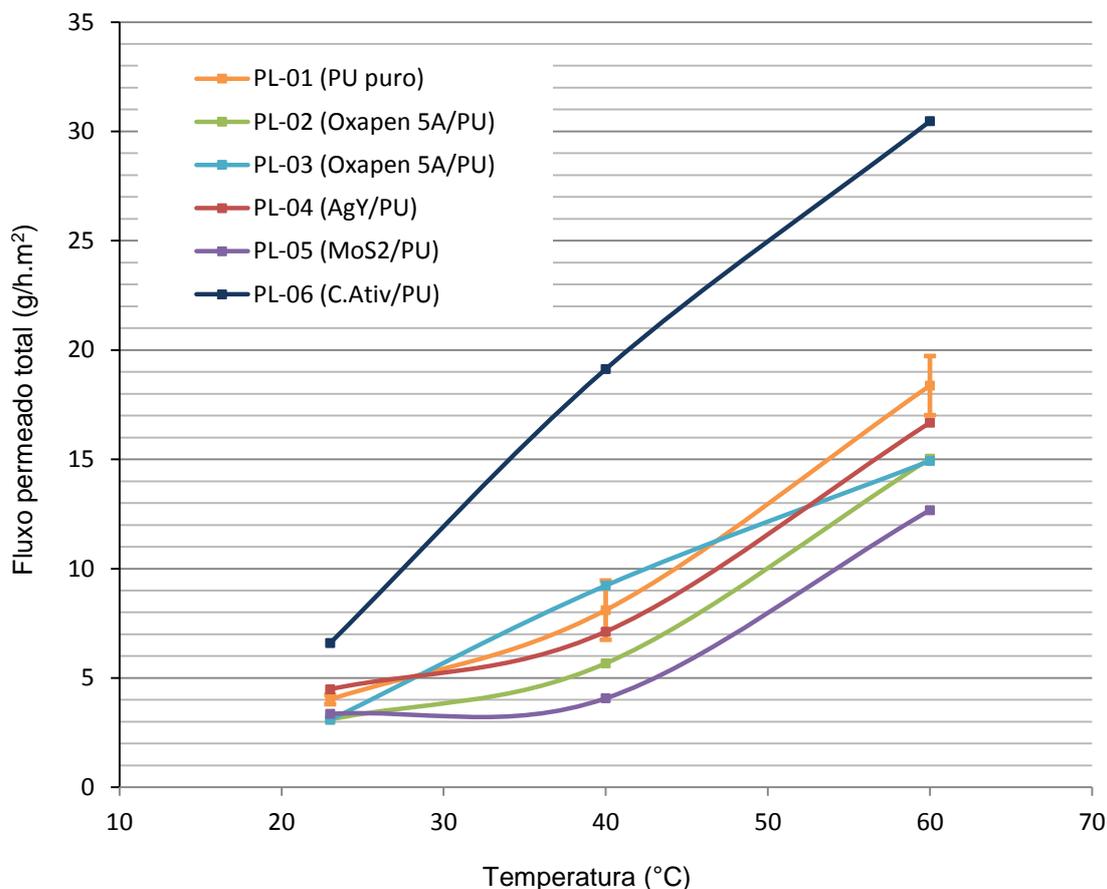
Gás	Permeação					Seletividade $\text{CO}_2/\text{N}_2$
	GPU	Barrer	Média (GPU)	Média (Barrer)	Coef. Variação (%)	
$\text{CO}_2$	$1,91 \times 10^{-01}$	48,35	$1,93 \times 10^{-01}$	48,71	1,27	48,59
	$1,95 \times 10^{-01}$	49,43				
	$1,91 \times 10^{-01}$	48,36				
$\text{N}_2$	$3,89 \times 10^{-03}$	0,99	$3,96 \times 10^{-03}$	1,00	8,54	
	$3,66 \times 10^{-03}$	0,93				
	$4,33 \times 10^{-03}$	1,10				

Conforme apresentado na Tabela 4.4, a membrana de PU apresentou seletividade ideal 48,59 para o  $\text{CO}_2$ , valor consistente com resultados de BRAGA Jr. (2011) que obteve seletividade de 44,56 para o  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{N}_2$  utilizando o mesmo polímero base.

##### 4.2.4.2 Dessulfurização por pervaporação (PV)

Ensaio de PV foram realizados para as membranas planas utilizando uma mistura binária com  $1.500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de 2-metil tiofeno em iso-octano. A Figura 4.5

apresenta os resultados de variação do fluxo de permeado com a temperatura para as membranas produzidas.

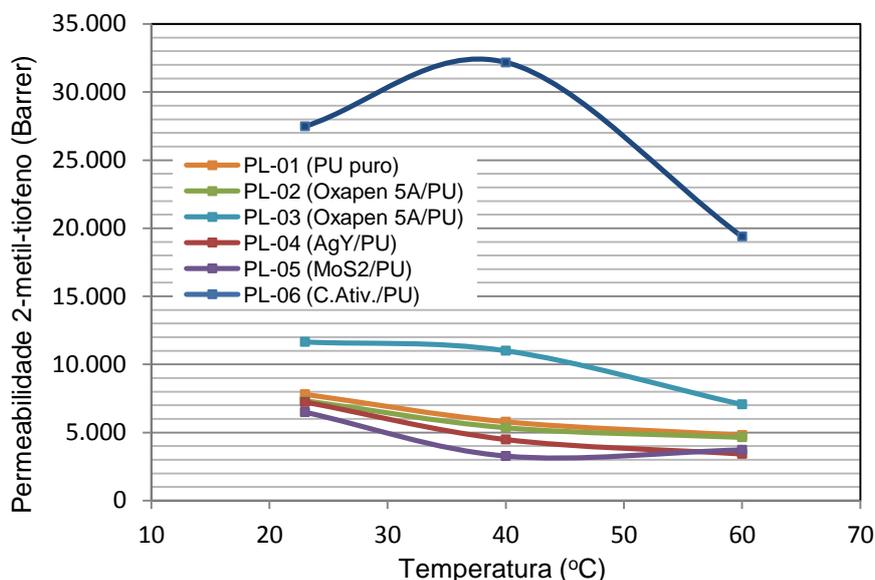


**Figura 4.5:** Efeito da variação do fluxo de permeado com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.

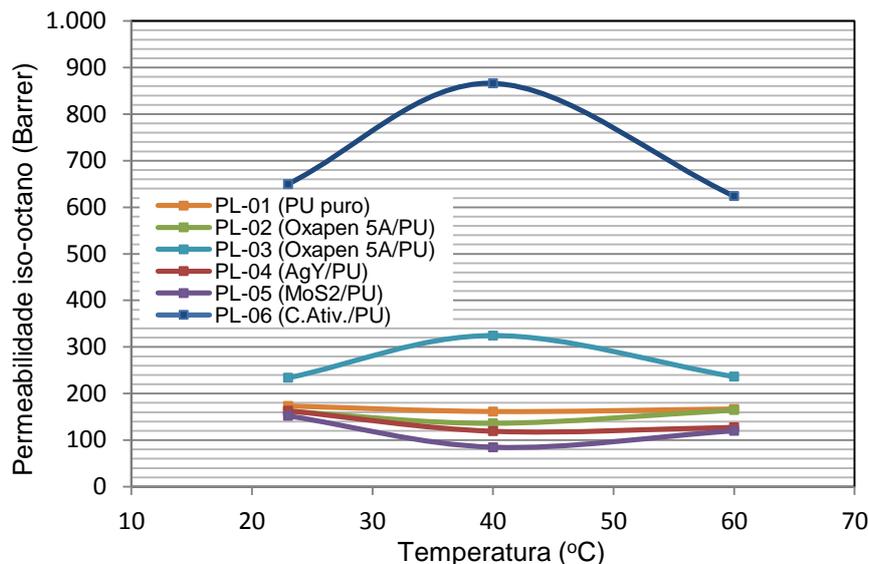
Pode-se observar na Figura 4.5 que, como esperado, o fluxo de permeado aumenta com a temperatura da alimentação. A cadeia polimérica do PU combina domínios amorfos e cristalinos que aumentam o caminho de difusão e reduzem a mobilidade dos segmentos de cadeias na fase amorfa e o aumento da temperatura facilitou a mobilidade segmental da matriz polimérica, reduzindo a energia necessária para o salto difusional das moléculas permeantes, ocasionando um aumento do fluxo de permeado. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de LIN *et al.* (2008) utilizando uma membrana formada a partir de uma mistura de PEG e PU na dessulfurização por PV de uma gasolina, e os autores concluíram que o aumento de temperatura facilitou a difusão das moléculas permeantes pois a mobilidade segmental das cadeias poliméricas foi aumentada.

Para a amostra padrão PL-01 constituída de PU puro, os ensaios de PV foram realizados em triplicata, e os coeficientes de variação obtidos nas temperaturas de 23, 40 e 60 °C foram 2,68, 8,36 e 6,3%, respectivamente. O resultado apresentado na Figura 4.5 também mostra um melhor desempenho para a membrana contendo carvão ativado (*Vetec*). A adição de carvão promoveu formação de vazios na membrana (PL-06), diminuindo a resistência ao transporte, como pôde ser observado na fotomicrografia apresentada na Figura 4.2. Por outro lado, a presença das demais partículas inorgânicas promoveu uma redução do fluxo de permeado, quando comparado ao resultado de PV da amostra padrão PL-01, o que pode ser relacionado à redução da mobilidade segmental, conforme discutido anteriormente.

O desempenho do processo de dessulfurização também pode ser avaliado em termos de coeficiente de permeabilidade, que neste caso leva em consideração a espessura da membrana e a força motriz para o processo. O coeficiente de permeabilidade foi calculado nesse trabalho a partir da Equação 3.4, e os resultados são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7.



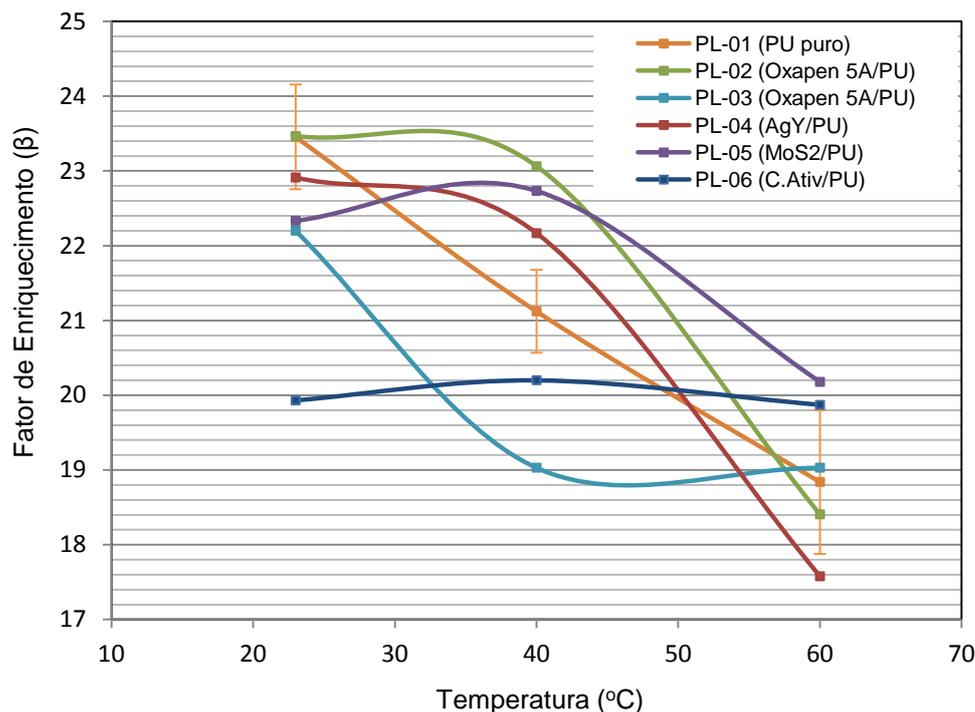
**Figura 4.6:** Efeito da variação do coeficiente de permeabilidade do 2-metil-tiofeno com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.



**Figura 4.7:** Efeito da variação do coeficiente de permeabilidade do iso-octano com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.

Conforme observado na Figura 4.6 e 4.7, diferentemente do comportamento observado para o fluxo de permeado, em geral, a permeabilidade do 2-metil-tiofeno diminuiu e a permeabilidade do iso-octano se manteve praticamente constante com o aumento da temperatura. Apesar de a força motriz para o transporte aumentar e a difusão dos permeantes ser facilitada com o aumento de temperatura, a solubilidade dos componentes na matriz polimérica pode ter sido desfavorecida, indicando que a mudança na solubilidade superou a mudança na difusão, conforme reportado por BAKER *et al.* (2010). Também se observa que as maiores permeabilidades foram verificadas para a membrana com carvão ativado na sua composição (PL-06), o que pode ser atribuído à presença de vazios na seção transversal da membrana.

O fator de enriquecimento, normalmente utilizado para representar a capacidade de separação da membrana em processos de PV, também foi determinado, e os resultados são apresentados na Figura 4.8. Pode-se observar que, em geral, há uma redução da seletividade da membrana com a temperatura, consequência do comportamento observado para as permeabilidades do iso-octano e do 2-metil-tiofeno, onde o efeito da solubilidade predominou sobre a difusividade. Entretanto, a membrana contendo partículas de carvão ativado apresentou pouca variação para o fator de enriquecimento, indicando que o aumento da permeabilidade ocasionada pela presença de vazios supera a redução na solubilidade dos componentes orgânicos na matriz polimérica.



**Figura 4.8:** Efeito da variação do fator de enriquecimento com a temperatura para as membranas produzidas na forma plana.

Para a membrana contendo a zeólita AgY (PL-04), esperava-se um melhor desempenho em relação à membrana de PU puro (PL-01), uma vez que, conforme descrito por LIN *et al.* (2012a e 2012b), o íon  $Ag^+$  pode, principalmente, se combinar com o enxofre tiofênico, formando complexos tipo  $\pi$  que promovem um aumento da solubilidade de compostos sulfurados. Entretanto, esta maior afinidade pode dificultar a dessorção e levar à saturação dos sítios ativos da zeólita.

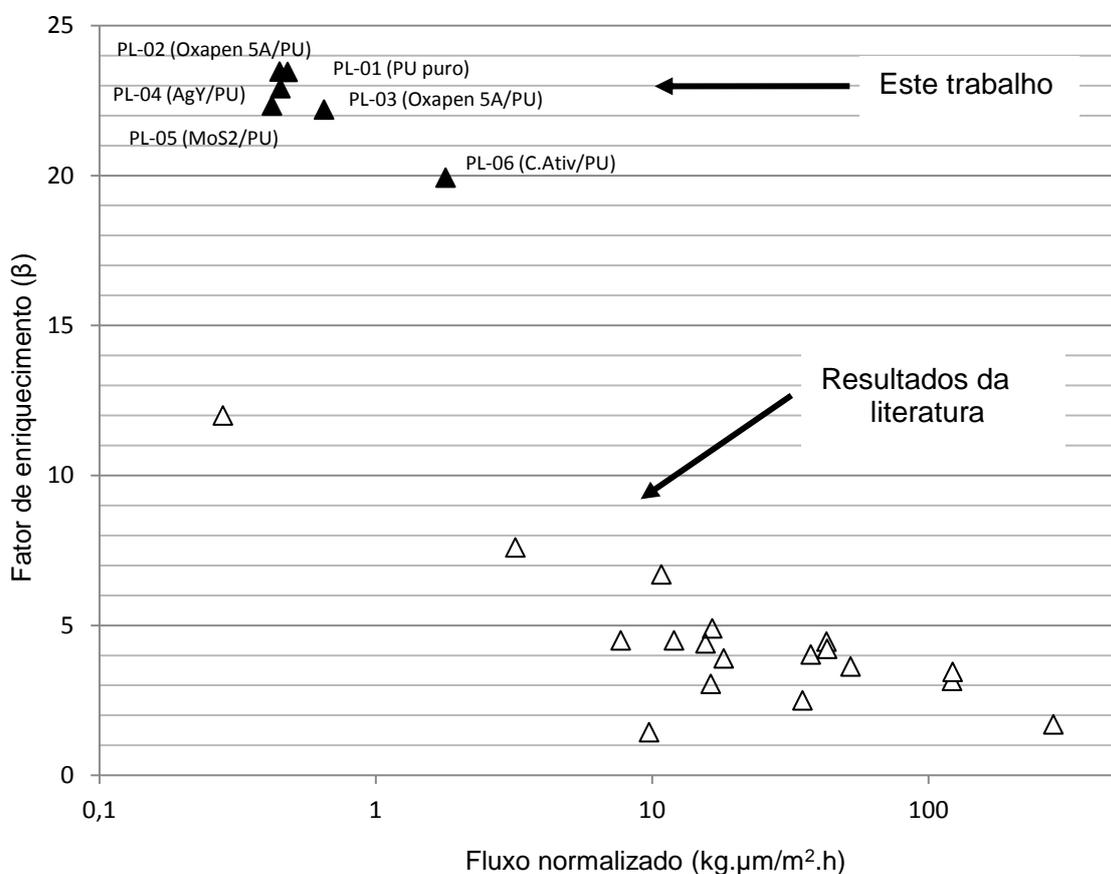
De um modo geral, a membrana de PU apresentou uma melhor capacidade de separação quando comparada às outras membranas poliméricas reportadas na literatura. No trabalho de MORTAHEB *et al.* (2012) é feita uma comparação do desempenho da dessulfurização por PV de diferentes membranas poliméricas. Para cada membrana apresentada os autores mostraram a composição da alimentação, o fator de enriquecimento e o fluxo de permeado normalizado pela espessura da membrana. A Tabela 4.5, estende os resultados apresentados por MORTAHEB *et al.* (2012) incluindo os resultados de PV obtidos na temperatura de 23°C para as membranas planas avaliadas nesse trabalho.

**Tabela 4.5:** O desempenho de diferentes membranas poliméricas com geometria plana na dessulfurização por pervaporação. Adaptado de MORTAHEB *et al.* (2012).

Membrana	Alimentação cont. enxofre (mg. kg <sup>-1</sup> )	$J_N^*$ kg.µm.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>	(β)	Referência
PL-01	2-metil-tiofeno/iso-octano 1.500	0,5	23,5	Este trabalho
PL-02	2-metil-tiofeno/iso-octano 1.500	0,5	23,5	Este trabalho
PL-03	2-metil-tiofeno/iso-octano 1.500	0,7	22,2	Este trabalho
PL-04	2-metil-tiofeno/iso-octano 1.500	0,5	22,9	Este trabalho
PL-05	2-metil-tiofeno/iso-octano 1.500	0,4	22,3	Este trabalho
PL-06	2-metil-tiofeno/iso-octano 1.500	1,8	19,9	Este trabalho
PDMS/PAN	tiofeno/n-octano 3.640	16,5	4,9	QI <i>et al.</i> (2006a)
PDMS/PAN	alimentação modelo 4.200	18,2	3,9	QI <i>et al.</i> (2006b)
PDMS/PAN	tiofeno/n-octano 3.700	15,6	4,4	QI e WANG (2006)
PDMS-Ag <sub>2</sub> O/PAN	tiofeno/n-octano 2.630	42,8	4,5	QI <i>et al.</i> (2007a)
PDMS/cerâmica	tiofeno/n-octano 1.050	43,0	4,2	XU <i>et al.</i> (2010)
PDMS/PEI	tiofeno/n-heptano 200	0,3	12,0	CHEN <i>et al.</i> (2008)
PDMS/PEI	tiofeno/n-heptano 100	3,2	7,6	CHEN <i>et al.</i> (2010)
PDMS/PEI	tiofeno/n-heptano 500	7,7	4,5	ZHAO <i>et al.</i> (2008)
PDMS/PEI	gasolina de FCC 500	35,0	2,5	ZHAO <i>et al.</i> (2009)
PDMS/PES	tiofeno/n-octano 1.300	121,6	3,2	WU <i>et al.</i> (2009)
PEG/PES	gasolina 900	52,2	3,6	KONG <i>et al.</i> (2008)
PEG/PES	gasolina de FCC 1.227	16,3	3,1	LIN <i>et al.</i> (2006a)
PEG/PES	gasolina de FCC 1.327	12,0	4,5	LIN <i>et al.</i> (2006b)
PDMS-AgY/PAN	tiofeno/n-octano não dispo.	122,3	3,5	QI <i>et al.</i> (2007b)
PEG/PEI	etil-tioeter/heptano 300	10,8	6,7	CHEN <i>et al.</i> (2009)
PEG/PU	gasolina de FCC 1.200	37,5	4,0	LIN <i>et al.</i> (2008)
PI/poliéster	nafta de refinaria 805	9,8	1,4	WHITE <i>et al.</i> (2004)
PI-bloco-PEG	tiofeno/n-heptano 1.000	283,0	1,7	LU <i>et al.</i> (2011)

\*  $J_N$  = Fluxo de permeado normalizado pela espessura da membrana.

Conforme apresentado na Tabela 4.5, as membranas de PU, sem ou com partículas inorgânicas incorporadas à matriz polimérica apresentaram capacidade de separação muito superior às membranas produzidas a partir de outros materiais poliméricos. Entretanto, o fluxo de permeado normalizado das membranas de PU foi baixo, apresentando fluxos de permeado inferiores a  $2 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ . Para uma melhor interpretação, os resultados apresentados na Tabela 4.5 foram reunidos em um gráfico. Conforme observado na Figura 4.9, as membranas de PU produzidas neste trabalho, apresentaram os maiores resultados de fator de enriquecimento já reportados na literatura e a aplicação do carvão ativado na matriz polimérica (PL-06), tende a melhorar o desempenho das membranas de PU.



**Figura 4.9:** Comparação do desempenho de diferentes membranas da literatura com os resultados obtidos neste trabalho. Adaptado de MORTAHEB *et al.* (2012).

### 4.3 Fibras ocas obtidas por extrusão térmica

Para melhorar o desempenho das membranas de PU na dessulfurização de combustíveis por pervaporação é necessário reduzir a resistência ao transporte, o que pode ser obtido pela redução da espessura da camada seletiva.

Neste sentido, procurou-se investigar o preparo de membranas de PU na geometria de fibras ocas produzidas pela técnica de inversão térmica, utilizando uma extrusora térmica adaptada. A ideia de utilizar uma extrusora térmica para o preparo de fibras ocas de PU surgiu do fato de se encontrarem inúmeras dificuldades em se obter fibras ocas de PU pela técnica clássica de precipitação em banho de não-solvente. O preparo de fibras ocas de PU já vem sendo estudado no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/PEQ/COPPE) e no trabalho de DUARTE (2003) investigou-se o preparo de fibras ocas de PU utilizando a extrusão simultânea de duas soluções poliméricas. Embora, tenha obtido sucesso no preparo das fibras ocas, o principal desafio encontrado foi a obtenção de membranas de PU com alto desempenho e isenta de defeitos.

Para realizar a extrusão térmica, inicialmente, o PU foi processado sem a adição de aditivos ou cargas (TE-01) na intenção de se obter uma membrana densa como referência. A Figura 4.10 (a) apresenta a morfologia da fibra oca obtida nessa condição.

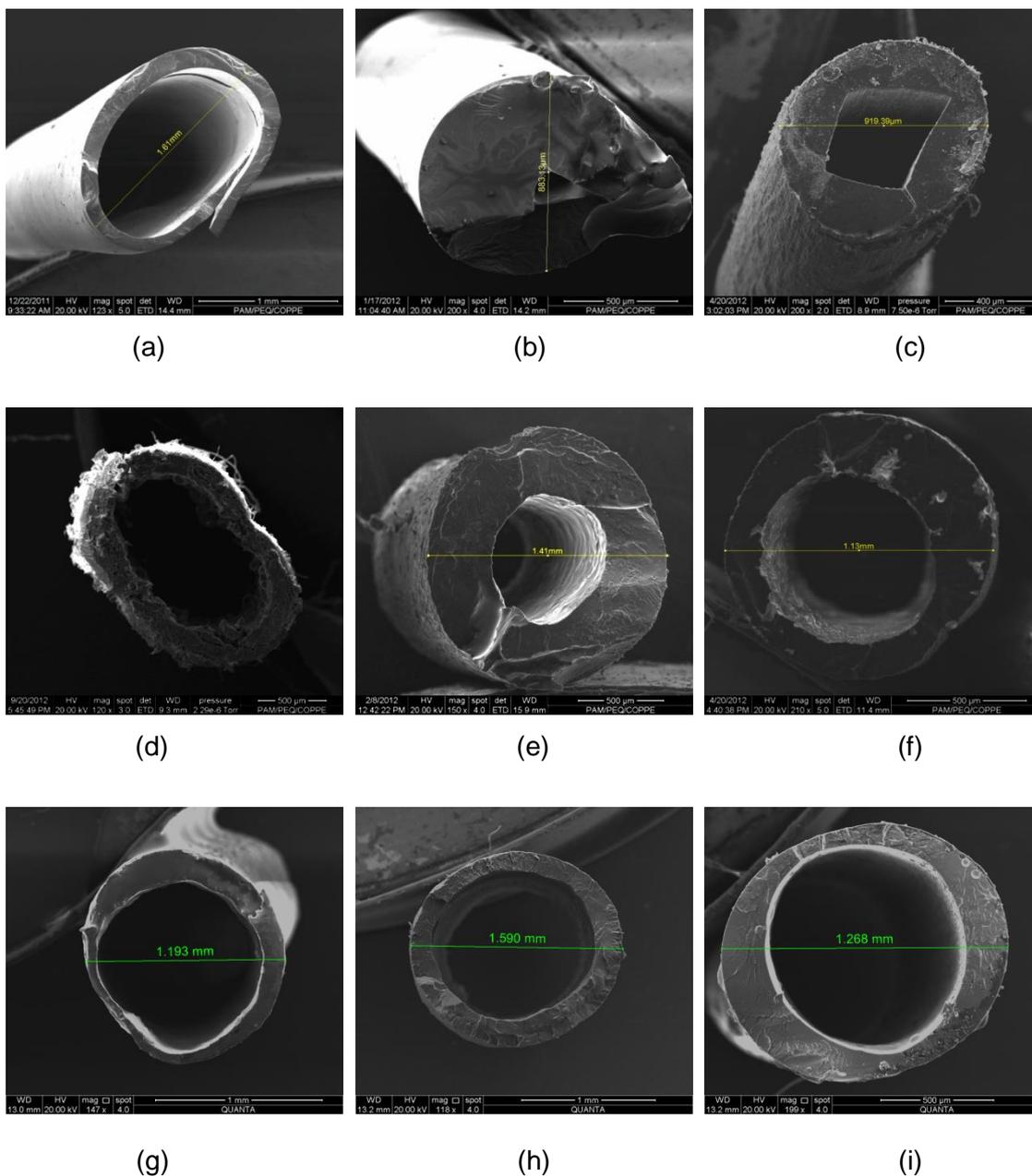
Para promover a formação de uma morfologia anisotrópica e de porosidade na seção transversal das fibras ocas, o uso de cargas e diluentes foi avaliado. Inicialmente optou-se por processar os grânulos de PU em presença de um diluente (óleo mineral), entretanto, no momento do processamento, os grânulos ficaram acumulados no início da extrusora térmica e o parafuso da extrusora não teve condições de movimentar os grânulos até o final da extrusora. No trabalho de BERGHMANS *et al.* (1996) membranas de fibras ocas anisotrópicas foram obtidas com sucesso, entretanto, diferentemente deste trabalho, utilizaram uma extrusora térmica de “rosca dupla” para promover a mistura de poli[oxi(2,6-dimetil-1,4-fenileno)], PPE, com diluente líquido ciclohexanol. Para contornar essa limitação de equipamento, grânulos de PU ficaram em contato com óleo mineral por 48 horas. Após este período, o excesso de óleo foi removido, deixando os grânulos apenas com uma fina camada do diluente. Nessa condição, os grânulos foram processados, formando fibras ocas (TE-02) com a morfologia apresentada na Figura 4.10 (b). A pressão de

3 bar no líquido interno não foi suficiente para evitar o quase fechamento do orifício interno da fibra. A geometria da fibra também não ficou uniforme e apresentou uma morfologia totalmente densificada.

Em outra condição foram processadas fibras ocas (TE-03) a partir de grânulos de PU inchado em N-metil-2-pirrolidona (NMP) por 24 horas. O ponto de ebulição do NMP é 202 °C e esperava-se que durante o processamento térmico (até 191 °C) o NMP promovesse uma separação de fases sólido-líquido promovendo a formação de poros na membrana resultante. Conforme se observa na Figura 4.10 (c), a hipótese de formação de poros através do NMP não foi confirmada, formando uma fibra oca com morfologia totalmente densificada. O poli(vinil pirrolidona), PVP, do tipo *K-90*, também foi utilizado como aditivo macromolecular para o preparo das fibras ocas (TE-04). Conforme verificado na Figura 4.10 (d), a adição de PVP gerou defeitos no material e não foi viável para promover a formação de fibras ocas anisotrópicas.

A tentativa de formação de porosidade nas fibras ocas também foi investigada com a adição de cargas inorgânicas ao PU. Cerca de 10 % (m/m) de Aerosil 200® (*Evonik*), de carvão ativado (*Vetec*) e zeólita 5A foram utilizados como carga inorgânica para produzir as fibras ocas TE-05, TE-06 e TE-07, respectivamente. Dificuldades experimentais foram encontradas no processamento dessas cargas, como o surgimento de atrito entre o material processado e a rosca da extrusora. As Figuras 4.10 (e), (f) e (g) detalham a morfologia de cada fibra, e novamente não se observou mudanças morfológicas significativas na seção transversal.

O bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) é bastante empregado industrialmente para lubrificação de peças de equipamentos e foi adicionado no processamento do PU na tentativa de evitar problemas de atrito observados na extrusão do polímero com a carga. Inicialmente foi processado 10% (m/m) de  $\text{MoS}_2$  com o PU para produzir as fibras TE-08 e depois foi realizado o processamento de 5% (m/m) de  $\text{MoS}_2$  com 10% (m/m) de zeólita 5A e 85% (m/m) PU para produzir as fibras TE-09. O problema de atrito foi resolvido, entretanto não promoveu a formação de morfologia anisotrópica, conforme morfologia observada na Figura 4.10 (h) e (i).



**Figura 4.10:** Fotomicrografias das membranas de fibras ocas produzidas por extrusão térmica. (a) TE-01 (b) TE-02 (c) TE-03 (d) TE-04 (e) TE-05 (f) TE-06 (g) TE-07 (h) TE-08 (i) TE-09.

### 4.3.1 Propriedades de transporte

Para verificar alguma possibilidade de aplicação das fibras ocas produzidas por inversão térmica, testes de permeação de gás e PV foram realizados apenas para as fibras ocas provenientes de PU puro (TE-01) e os resultados são apresentados nas próximas seções. Para as demais fibras ocas, que também apresentaram morfologia densificada, não foram determinadas as propriedades de transporte.

#### 4.3.1.1 Permeação de gás

Ensaio de permeação utilizando CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram realizados com uma fibra oca TE-01 produzida por inversão térmica e os resultados são apresentados na Tabela 4.6.

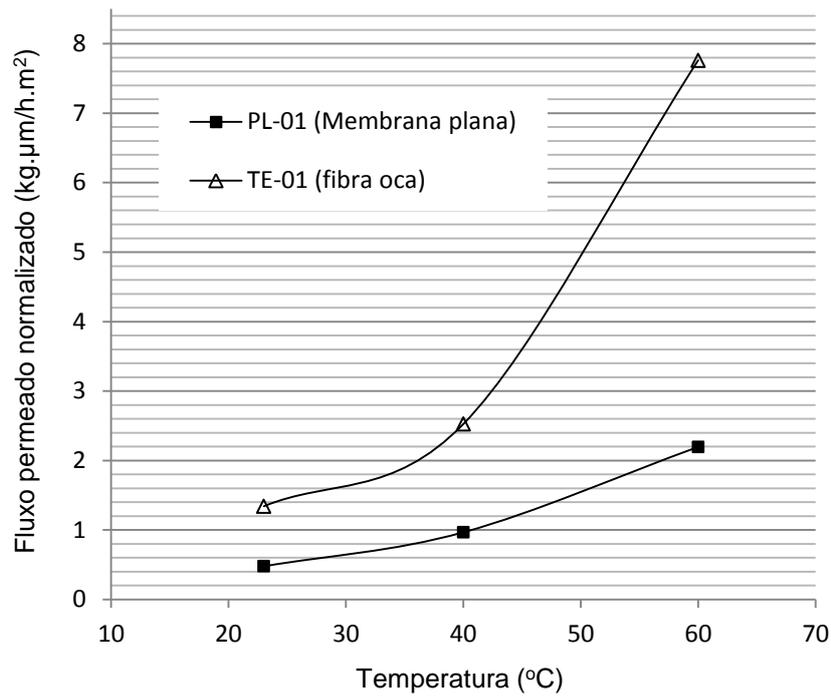
**Tabela 4.6:** Permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em membrana de PU (TE-01) produzida por inversão térmica. Testes realizados a 25°C e 1 bar.

Gás	Permeabilidade		Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
	GPU	Barrer	
N <sub>2</sub>	1,05x10 <sup>-02</sup>	1,05	43,81
CO <sub>2</sub>	4,58x10 <sup>-01</sup>	45,80	

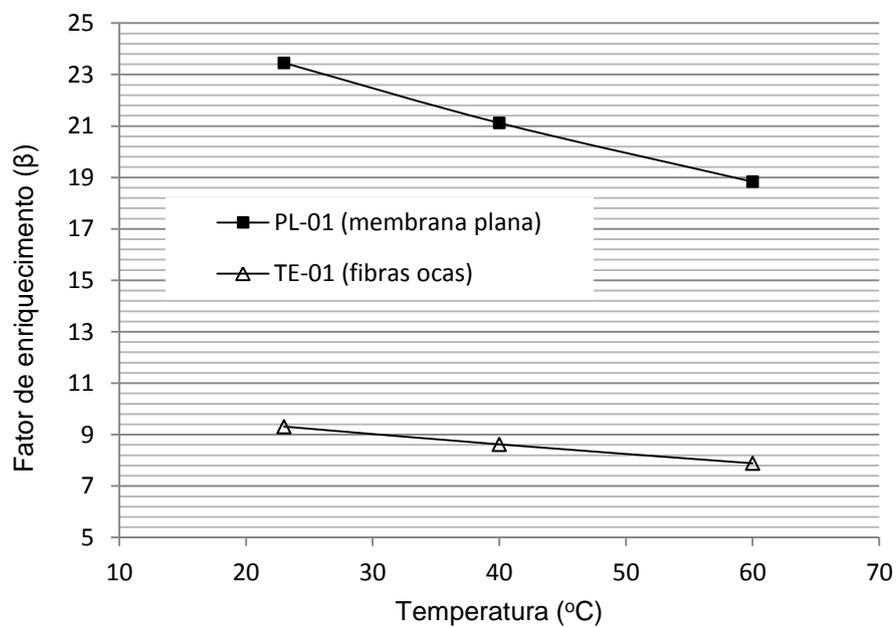
Conforme resultado de permeação apresentado na Tabela 4.6, a fibra oca de PU apresentou seletividade ideal para o CO<sub>2</sub> e o valor encontrado (43,81) se aproximou do valor obtido para a membrana produzida na geometria plana (48,59), indicando a ausência de defeitos na membrana.

#### 4.3.1.2 Dessulfurização por pervaporação (PV)

Para a realização dos ensaios de dessulfurização por PV, um módulo tipo “alça” com 22 fibras ocas TE-01 foi confeccionado, resultando numa área total para permeação de 98,7 cm<sup>2</sup>. Como alimentação líquida foi utilizado uma mistura binária com 1.500 mg.kg<sup>-1</sup> de 2-metil-tiofeno em iso-octano. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os resultados obtidos para o fluxo de permeado e o fator de enriquecimento, respectivamente, em diferentes temperaturas para as fibras ocas TE-01 e a comparação com os resultados da membrana plana PL-01.



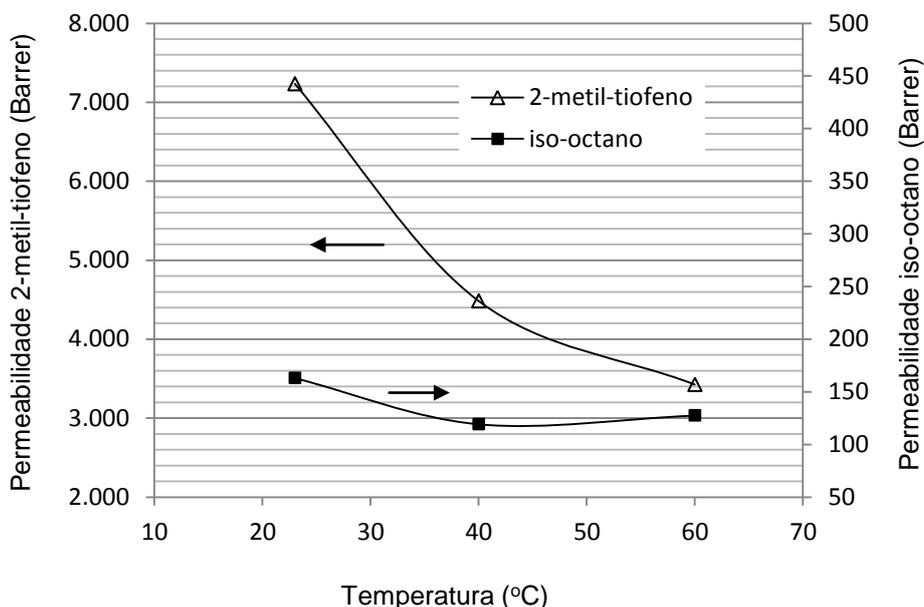
**Figura 4.11:** Efeito da temperatura no fluxo de permeado para as membranas produzidas na forma fibra oca (TE-01) e plana (PL-01).



**Figura 4.12:** Efeito da variação do fator de enriquecimento com a temperatura para as membranas produzidas na forma fibra oca (TE-01) e plana (PL-01).

Na Figura 4.11 pode-se observar que as fibras ocas apresentaram maior fluxo de permeado no processo de dessulfurização por PV, quando comparadas com a membrana plana. Considerando que os materiais foram produzidos com o mesmo polímero base (PU1185A10), que as membranas apresentaram uma morfologia isotrópica densa e que o fluxo foi normalizado pela espessura de cada membrana correspondente, esperava-se que os resultados ficassem bastante próximos. Uma das hipóteses para explicar o melhor desempenho das fibras ocas foi a possibilidade de defeito em alguma fibra oca utilizada para a confecção do módulo. Por questões de limitações na disponibilidade de fibras para a confecção de um novo módulo, os testes de PV não foram repetidos. Para corroborar com a hipótese de defeito, o valor obtido de fator de enriquecimento das fibras ocas TE-01 foi significativamente menor quando comparado com a membrana plana PL-01, conforme apresentado na Figura 4.12.

O desempenho do processo de dessulfurização das fibras ocas TE-01 também pode ser avaliado em termos de coeficiente de permeabilidade e os resultados são apresentados na Figura 4.13.



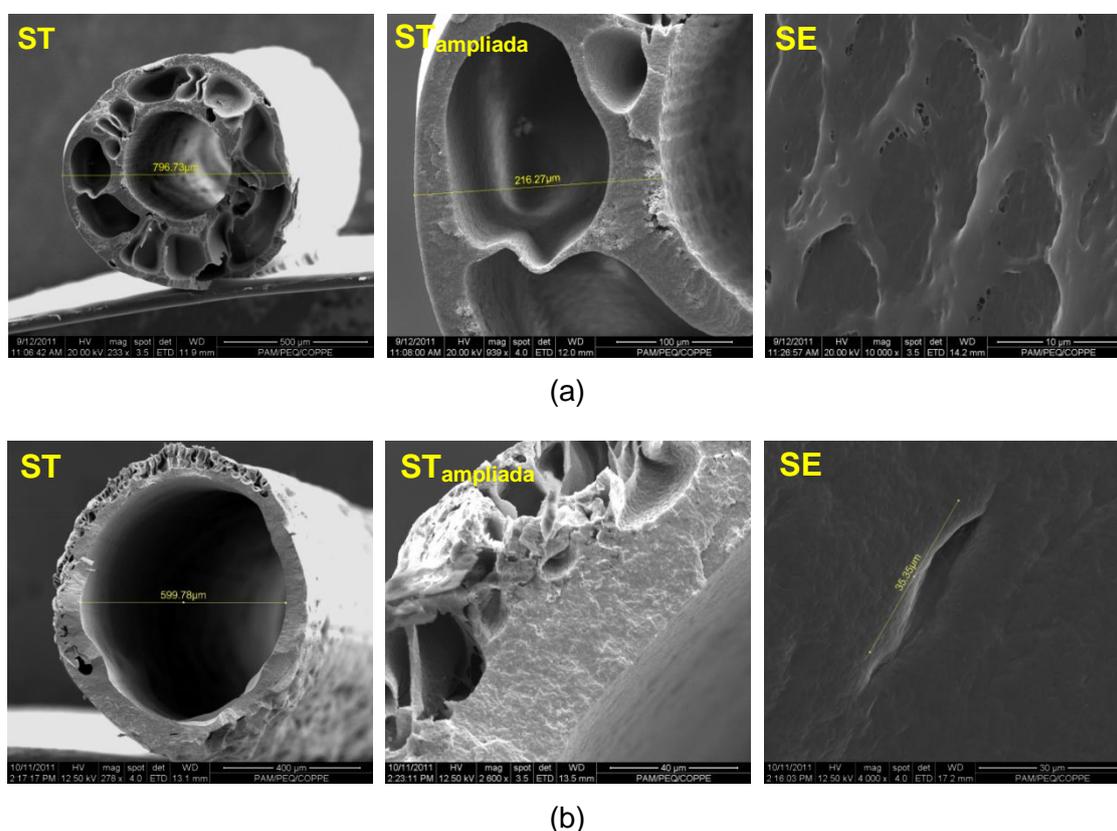
**Figura 4.13:** Efeito da variação do coeficiente de permeabilidade com a temperatura da mistura binária para o módulo de fibras ocas TE-01.

Conforme verificado na Figura 4.13, a permeabilidade do 2-metil-tiofeno foi mais sensível ao aumento da temperatura, apresentando um comportamento de

queda quase linear. No caso do iso-octano, a permeação apresentou uma queda em 40 °C e manteve-se praticamente constante na temperatura de 60 °C.

#### 4.4 Fibras ocas obtidas por extrusão tripla

Para preparar membranas na forma de fibras ocas integrais com morfologia anisotrópica, realizou-se a extrusão tripla, utilizando a técnica do banho duplo de precipitação. Inicialmente, foram produzidas fibras ocas sem adição de partículas inorgânicas e, posteriormente, foi realizada a extrusão de uma solução polimérica contendo 7,5% (m/m) de carvão ativado (*Vetec*) na solução polimérica de PU. A Figura 4.14 apresenta as fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão tripla sem adição de carga na solução polimérica.

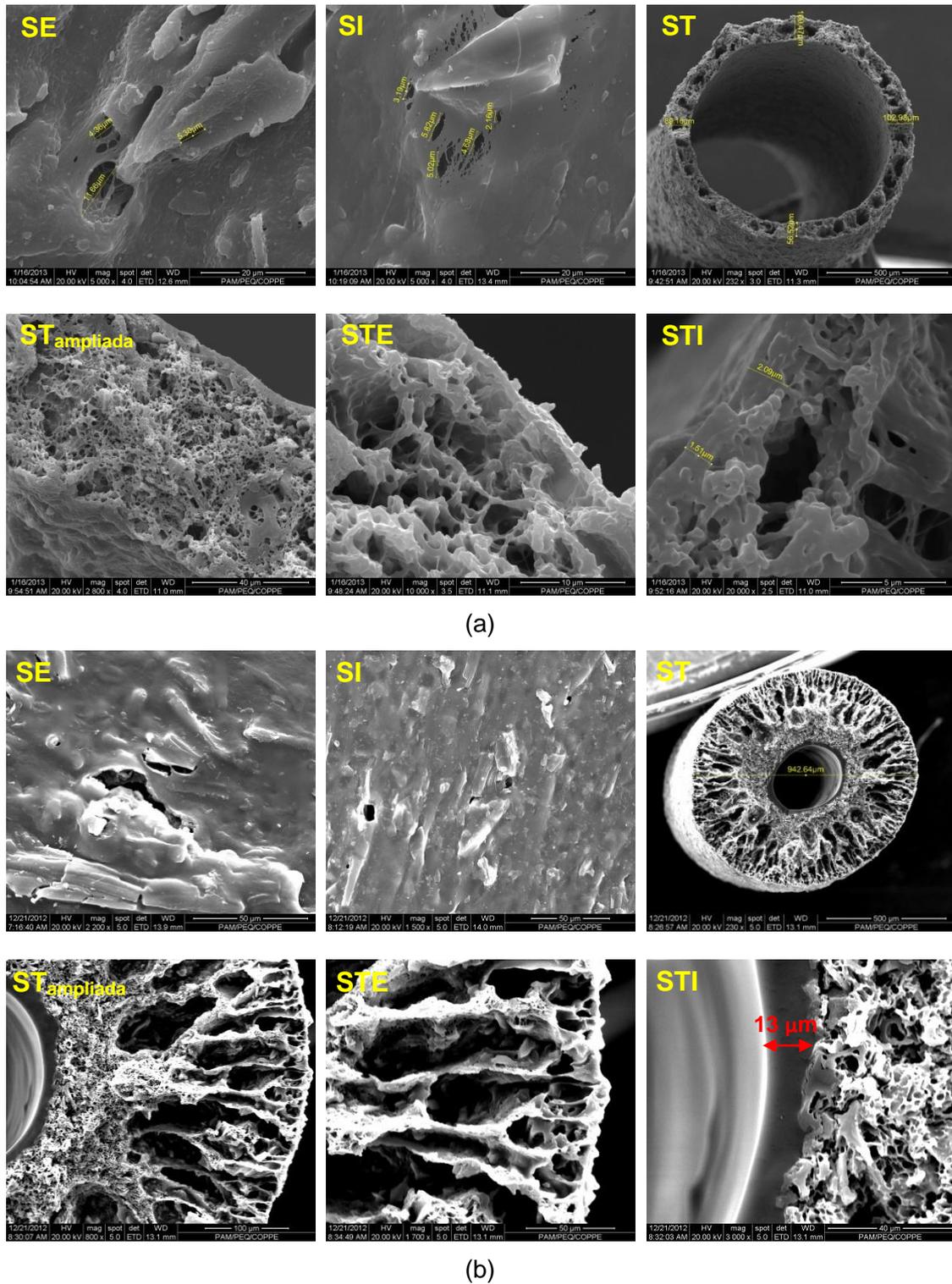


**Figura 4.14:** Fotomicrografias das membranas de fibras ocas produzidas por extrusão tripla. (a) TRP-01 (b) TRP-02. Banho interno: água/DMF (75/25); Banho externo: etanol/PVP (85/15).

Para o preparo das fibras ocas TRP-01, ajustou-se a distância entre a extrusora e o banho de precipitação (DEB) em 15 cm. O tanque da solução polimérica contendo 25% (m/m) de PU em solvente DMF foi pressurizado a 4 bar, produzindo uma vazão mássica de 2,4 g/min, correspondendo a uma velocidade de fiação de

5,6 m.min<sup>-1</sup>. Como banho externo foi utilizada uma solução com 85% (m/m) de etanol anidro e 15% (m/m) de PVP K-90 a uma vazão de 1,68 mL.min<sup>-1</sup>. O etanol foi escolhido por promover o mecanismo de precipitação com atraso, facilitando a densificação da superfície externa. O PVP foi utilizado com o etanol para aumentar a viscosidade da solução e facilitar o processo de extrusão. Como banho interno foi utilizado 25% (m/m) de DMF e 75% (m/m) de água microfiltrada a uma vazão de 1,98 mL.min<sup>-1</sup>. A adição de DMF no banho interno tem com objetivo retardar a transferência de massa entre o banho interno e as camadas mais afastadas da interface, prolongando a estabilidade destas camadas e favorecendo a formação e crescimento de macroporos. Os macroporos diminuem a resistência ao transporte, facilitando o fluxo do permeado, entretanto a formação deverá ser controlada para evitar diminuição na resistência mecânica da fibra. Conforme observado na Figura 4.14 (a), ocorreram o predomínio de macrovazios ao longo da seção transversal da fibra oca e a densificação nas regiões próximas às interfaces com os banhos de precipitação. Para reduzir a formação de macrovazios, a composição da solução polimérica foi alterada com a adição de 5% (m/m) de 1-butanol e redução para 70% (m/m) de DMF para o preparo das fibras ocas TRP-02. A presença do butanol na solução polimérica aproxima da região de separação de fase, reduzindo o tempo para crescimento dos núcleos da fase diluída e, conseqüentemente, desfavorecendo a formação de macrovazios. A extrusão foi realizada mantendo as mesmas condições do experimento anterior, e a vazão da solução polimérica foi 2,7 g.min<sup>-1</sup>, formando fibras ocas a uma velocidade de 5,4 m.min<sup>-1</sup>. Conforme observado na Figura 4.14 (b), a formação de macrovazios foi reduzida, mas não totalmente suprimidos. Os macrovazios presentes na seção transversal se estenderam até a superfície externa, gerando defeitos na fibra.

Buscando promover uma morfologia mais adequada para o processo de PV, acrescentou-se carvão ativado na solução polimérica. O PU, por ser bastante elastomérico, dificulta o processo de extrusão de fibras ocas, por não apresentar rigidez característica de polímeros vítreos e a adição de carvão ativado na solução polimérica forneceu uma maior rigidez para a formação das fibras ocas de PU. Além disso, no caso da membrana plana, a presença do carvão ativado promoveu modificações na morfologia da membrana que aumentaram o fluxo de permeado significativamente. A Figura 4.15 apresenta as fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão tripla com esta solução, denominadas TRP-03 e TRP-04, respectivamente.



**Figura 4.15:** Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão tripla com solução de PU contendo carvão ativado. (a) TRP-03. Banho interno: etanol/butanol/PVP (51/34/15); Banho externo: etanol/PVP (90/10). (a) TRP-04. Banho interno: etanol/PVP (90/10); Banho externo: etanol/butanol/PVP (51/34/15).

No preparo das fibras ocas TRP-03, a DEB foi ajustada em 7 cm, para evitar rompimento da fibra oca nascente e a concentração de PU na solução polimérica foi reduzida para 17,5% (m/m) para a inclusão de 7,5% (m/m) de carvão ativado, mantendo em 5 e 70% (m/m) as concentrações de 1-butanol e DMF, respectivamente. A solução também foi pressurizada a 4 bar, produzindo uma vazão mássica de 3,1 g/min, o que correspondeu a uma velocidade de fiação de 7,8 m.min<sup>-1</sup>. Como banho externo foi utilizado uma solução com 90% (m/m) de etanol anidro e 10% (m/m) de PVP a uma vazão de 1,68 mL.min<sup>-1</sup>. Para o banho interno, optou-se por uma solução diferente da que foi utilizada no preparo das fibras TRP-01 e TRP-02, utilizando-se uma solução com 51% (m/m) de etanol anidro, 34% (m/m) de 1-butanol e 15 % (m/m) de PVP a uma vazão de 1,98 mL.min<sup>-1</sup>. A modificação do banho interno visou alterar a velocidade de precipitação inicial da solução e aumentar a porosidade na superfície interna das fibras. O PVP também foi adicionado para reduzir o efeito de expansão visco-elástica (*die-swell*) da solução polimérica na saída da extrusora.

Como pode ser observado na Figura 4.15 (a), a fibra oca TRP-03 apresentou morfologia de poros interconectados e densificação nas superfícies externa e interna. Os perímetros internos e externos da fibra também ficaram uniformes, o que pode ser atribuído à presença do carvão ativado que proporcionou uma maior rigidez para a fibra. Entretanto, o aparecimento de defeitos na superfície externa e interna da fibra ainda foi observado.

Para inibir a formação de defeitos na camada seletiva das fibras ocas, as soluções dos banhos interno e externo, utilizadas no preparo das fibras TRP-03, tiveram suas posições invertidas, correspondendo às fibras TRP-04. As condições de extrusão foram as mesmas ajustadas para o preparo das fibras TRP-03, com exceção do DEB que foi necessário ser reduzido para 3 cm, para evitar o rompimento da fibra oca nascente na saída da extrusora. Nessas condições a fibra oca foi formada com uma velocidade de 7,6 m.min<sup>-1</sup>.

Conforme observado na Figura 4.15 (b), a inversão dos banhos de precipitação promoveu uma morfologia totalmente diferente para a fibra oca TRP-04. Uma pele de aproximadamente 13 µm foi formada na superfície interna da fibra e ficou bastante destacada do restante da fibra. O orifício interno da fibra também foi reduzido e aumentou a espessura da seção transversal da fibra, provavelmente pela ausência do PVP no banho interno, que também tem o papel de aumentar a viscosidade da solução. O banho externo de etanol/butanol/PVP (34/51/15 %m/m) promoveu a

formação e crescimento de macrovazios da superfície externa até a proximidade da superfície interna da fibra. Na seção transversal interna próxima à pele seletiva, predominou a formação de poros interconectados. Entretanto, observou-se a formação de defeitos na superfície interna da fibra. Conforme resultados de caracterização de partículas, apresentados na seção 4.1 deste capítulo, o diâmetro médio da partícula de carvão ativado do fabricante (*Vetec*) mostrou ser superior a 6  $\mu\text{m}$ . O diâmetro elevado da partícula pode ser uma das causas de aparecimento de defeitos na superfície para a extrusão tripla realizada com a solução contendo carvão ativado.

De um modo geral, as dificuldades encontradas na extrusão tripla da solução de PU podem ser relacionadas: a) colapso das fibras, pois o PU não oferece a rigidez observada em polímeros vítreos; b) irregularidades na fibra nascente; c) formação de macrovazios ou densificação da seção transversal; e d) presença de defeitos na camada seletiva. Entretanto, para a maioria dos problemas encontrados, a adição de partícula inorgânica promoveu uma melhora na extrusão da solução polimérica e na morfologia da membrana, mas não foi possível obter membranas com pele isenta de defeitos. Cabe ressaltar que a determinação das propriedades de transporte das fibras ocas produzidas pela extrusão tripla não foi realizada pelo fato de todas as membranas apresentarem defeitos significativos na camada seletiva.

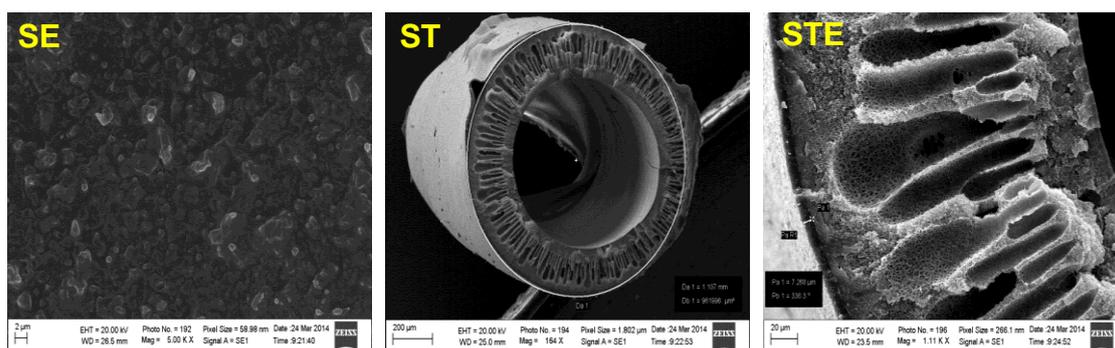
#### **4.5 Fibras ocas obtidas por extrusão quádrupla**

Para obter fibras ocas com as características morfológicas e propriedades de transporte para serem aplicadas na dessulfurização por PV, as seguintes alterações nas condições de preparo das membranas foram promovidas: 1) utilização de partículas menores para o carvão ativado (*ConoccoPhillips*); 2) utilização de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente, uma com PU e outra com solução polimérica “suporte”; e 3) utilização de uma extrusora com quatro orifícios (quádrupla) para possibilitar a utilização do banho duplo de precipitação.

Uma extrusora anular com 4 orifícios foi utilizada para o preparo de fibras ocas anisotrópicas compostas por extrusão simultânea de duas soluções poliméricas, uma solução contendo poli(éter sulfona), PES, e outra solução contendo PU, utilizando banho duplo de precipitação, de uma forma inédita. A solução do suporte foi adicionada sempre no primeiro espaço anular da extrusora e a solução da pele, no segundo espaço anular. Para todas as condições de fiação foi ajustado um DEB de 30 cm, para promover um maior contato dos banhos de precipitação com as soluções

poliméricas. A Figura 4.16 apresenta as fotomicrografias da primeira extrusão (QDP-01) obtida neste dispositivo inovador e serviu de referência para outras extrusões.

Para o preparo das fibras ocas QDP-01, a solução polimérica do suporte foi preparada com base no trabalho de BRAGA Jr. (2011), com uma concentração PES/PVP/NMP igual a 20/7/73% (m/m). A solução utilizada para a formação da camada seletiva na região externa da fibra foi composta por PU/carvão ativado/DMF/1-butanol com concentração 20/5/70/5% (m/m). O carvão ativado utilizado em todas as extrusões foi fornecido pelo fabricante *ConoccoPhillips*. Os tanques das soluções suporte e da pele foram pressurizados a 5 e 6 bar, respectivamente, produzindo uma vazão final de 2,1 g.min<sup>-1</sup>. A fibra oca foi formada a uma velocidade de 6 m.min<sup>-1</sup>. Como banho externo foi utilizada uma solução de etanol anidro na vazão de 1,54 mL.min<sup>-1</sup>. Como banho interno foi utilizada água microfiltrada a uma vazão de 2 mL.min<sup>-1</sup>.



**Figura 4.16:** Fotomicrografias das fibras ocas QDP-01 produzidas por extrusão quádrupla. Solução polimérica externa: PU/carvão ativado/DMF/1-butanol (20/5/70/5); Solução polimérica interna: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho externo: etanol; Banho interno: água.

Conforme observado na Figura 4.16, a utilização de etanol como banho externo promoveu uma boa adesão entre a camada seletiva e o suporte, com a formação de uma camada densa de PU de aproximadamente 7,2  $\mu\text{m}$ . Também é possível observar na superfície externa um ponto de descolamento da pele, que pode diminuir a seletividade da membrana. No trabalho de LI *et al.* (2004) foram investigados as causas e os tipos de delaminação na formação de fibras ocas anisotrópicas compostas por extrusão tripla (sem a utilização de banho duplo de precipitação). Neste trabalho, a poli(imida), PI, foi empregada sobre um suporte de PES. Os autores

observaram que a utilização do mesmo solvente para a pele e para o suporte facilitou a interpenetração das soluções, resultando em fibras ocas sem delaminação e com estrutura porosa na interface da pele com o suporte, condição ideal que favorece o transporte de massa através da membrana. Entretanto, nos experimentos realizados com solventes distintos, foi observada formação de uma estrutura porosa somente na parte interna da pele, condição esta, que favoreceu a delaminação e a densificação da interface do suporte, além de aumentar a resistência à transferência de massa.

Pela Figura 4.16, também é possível verificar na superfície externa uma alta concentração de partículas que podem promover a formação de defeitos na superfície. Para inibir possibilidade de defeito, nas outras condições de extrusão, a concentração de carvão ativado na solução polimérica foi reduzida. Com relação ao suporte, a utilização de água como banho interno promoveu uma rápida precipitação da região próxima à superfície interna da fibra. Esta situação retardou a transferência de massa entre o banho interno e as camadas mais afastadas da interface, favorecendo a nucleação e crescimento de macrovazios. Entretanto, na região próxima a interface entre as camadas de PES e PU observa-se uma densificação acentuada do suporte. Esta característica aumenta a resistência à transferência de massa no processo de PV. Para avaliar a integridade das fibras ocas produzidas, testes de permeação de gás com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> puro foram realizados e os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7:** Permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> na fibra oca QDP-01 produzida por extrusão quádrupla. Testes realizados a 25°C e 1 bar.

Ref.	Gás	Permeação					Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
		GPU	Barrer	Média (GPU)	Média (Barrer)	Coef. Var. (%)	
QDP-01	CO <sub>2</sub>	3,51	25,25	3,93	28,32	9,38	3,01
		4,14	29,78				
		4,16	29,93				
	N <sub>2</sub>	1,45	10,42	1,31	9,42	10,26	
		1,30	9,33				
		1,18	8,50				

Conforme resultado apresentado na Tabela 4.7, a fibra oca QPD-01 apresentou seletividade ideal igual a 3,01 para o CO<sub>2</sub>. Considerando que a seletividade ideal intrínseca do PU está em torno de 48,6 para o CO<sub>2</sub>, conclui-se que há presença de defeitos na camada densa. Entretanto, deve-se ressaltar que a morfologia da membrana se aproxima da condição adequada para membranas de PV, ou seja,

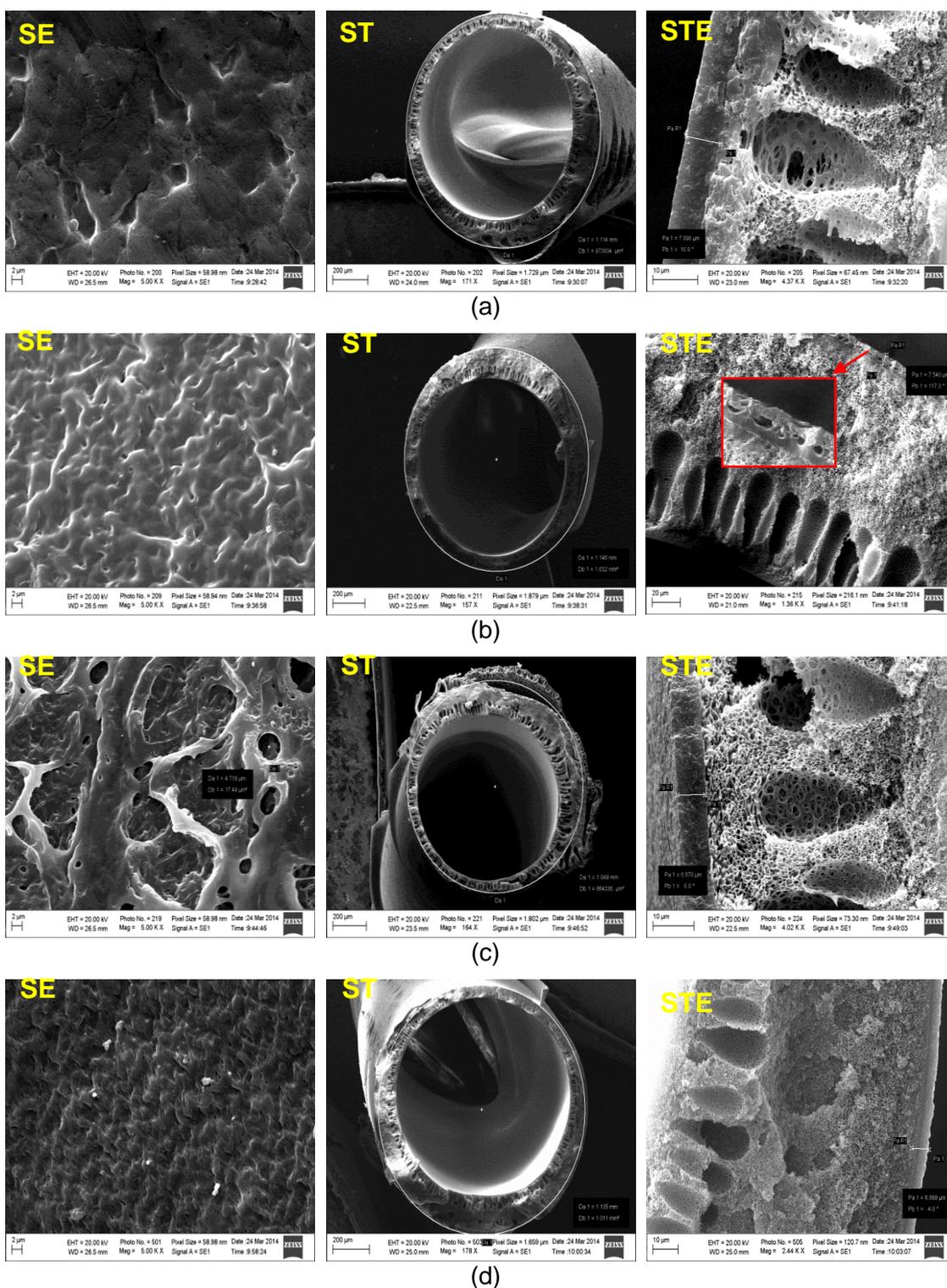
região superficial densa e suporte com macroporos, assim como as propriedades de transporte da membrana indicaram seletividade para a separação de gases. Desta forma, o preparo de fibras ocas anisotrópicas densas a partir da extrusão simultânea de duas soluções poliméricas confirma seu potencial para o desenvolvimento de membranas para o processo de dessulfurização de correntes líquidas de hidrocarbonetos por PV.

Para investigar o efeito da presença de partículas de carvão ativado e do aditivo sobre a formação de defeitos na camada seletiva, uma solução de PU/DMF na proporção 25/75% (m/m) sem a adição destas partículas e de 1-butanol foi utilizada no preparo das fibras ocas. A composição da solução do suporte foi mantida a mesma da extrusão anterior. Os tanques das soluções suporte e da pele foram pressurizados a 5 e 4 bar, respectivamente, produzindo uma vazão total de solução de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , o que corresponde a uma velocidade de fiação de  $4,3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para melhorar as condições de precipitação do suporte, a vazão do banho interno foi ajustada em  $1,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando uma solução de NMP/água/PVP na proporção 46,5/46,5/7% (m/m). Para avaliar o efeito do banho externo na formação da pele, quatro condições foram utilizadas: sem presença de banho externo (QDP-02); etanol anidro (QDP-03); água microfiltrada (QDP-04); e solução etanol/água na proporção 50/50% (m/m) (QDP-05). A vazão do banho externo foi ajustada em  $1,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A Figura 4.17 apresenta as fotomicrografias das fibras ocas obtidas nessas condições.

De um modo geral, as características do suporte das fibras ocas apresentadas na Figura 4.17, foram semelhantes: o banho interno contendo a mistura etanol/água/PVP reduziu os fluxos de transferência de massa e, conseqüentemente, a densificação na superfície interna da fibra e o crescimento dos macroporos. Também é possível observar nas fotomicrografias que a espessura da parede da fibra é irregular, o que provavelmente pode ser relacionado com a descentralização da extrusora.

Em relação à camada externa de PU, podem ser observadas características distintas na formação da pele. A extrusão das fibras ocas QDP-02 foi realizada sem a utilização de banho externo e a fibra oca nascente ficou exposta à atmosfera ambiente antes de ocorrer a imersão no tanque contendo o segundo não-solvente. Nessa condição, observa-se na fotomicrografia apresentada na Figura 4.17 (a) uma camada densa de PU de aproximadamente  $7,8 \mu\text{m}$ . Para a extrusão das fibras ocas QDP-03 utilizando etanol como banho externo, a formação de macrovazios foi observada na sessão transversal da pele, e uma boa adesão com o suporte em todo o perímetro da

fibra, conforme revelado na Figura 4.17 (b). A utilização de água como banho externo para produzir as fibras ocas QDP-04, gerou perturbações na precipitação da pele, conforme se observa na Figura 4.17 (c). A superfície externa da fibra também demonstra que o contato direto com a água promoveu a formação de poros e defeitos na superfície. Na extrusão das fibras ocas QDP-05 realizada com solução água/etanol (50/50 %mm) como banho externo, a precipitação da pele foi mais uniforme, porém não inibiu a formação de porosidade na camada seletiva, como se observa na Figura 4.17 (d).



**Figura 4.17:** Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Solução polimérica externa: PU/DMF (25/75); Solução polimérica interna: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: (a) ausente, QDP-02; (b) etanol, QDP-03; (c) água, QDP-04; (d) etanol/água (50/50), QDP-05.

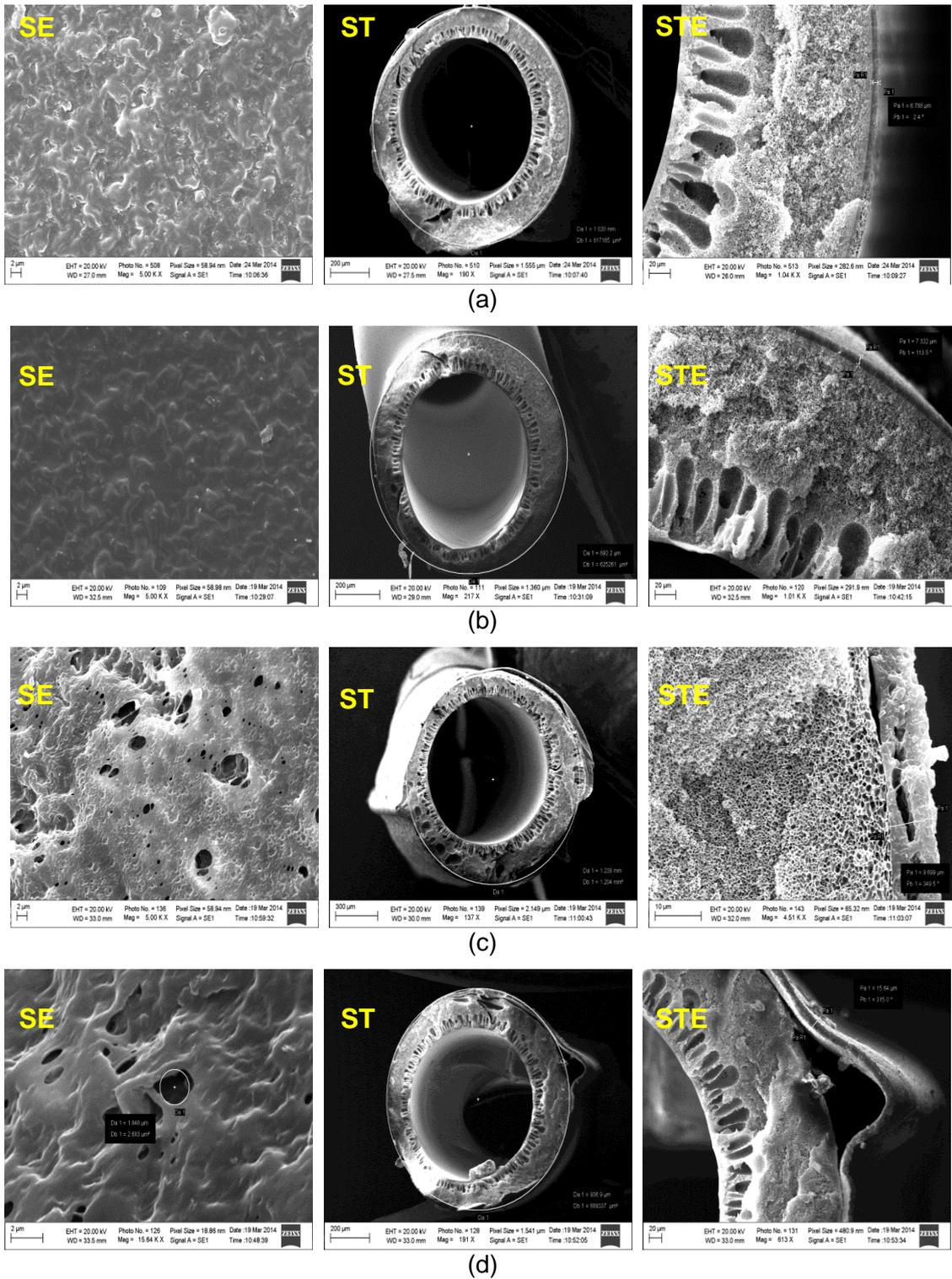
Para avaliar a integridade das fibras ocas, testes de permeação com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> também foram realizados com fibras ocas QDP-02 a QDP-05 e os resultados são apresentados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8:** Permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-02 a QDP-05, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e 1 bar.

Ref.	Gás	Permeação			Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
		GPU	Barrer	Coef. Variação (%)	
QDP-02	CO <sub>2</sub>	694,81	5.489,00	1,91	1,13
	N <sub>2</sub>	612,88	4.841,73	2,02	
QDP-03	CO <sub>2</sub>	15,68	117,60	0,77	6,88
	N <sub>2</sub>	2,28	17,09	9,09	
QDP-04	CO <sub>2</sub>	129,70	99,05	15,99	1,31
	N <sub>2</sub>	868,99	663,65	14,96	
QDP-05	CO <sub>2</sub>	109,18	753,34	3,36	0,69
	N <sub>2</sub>	158,50	1.093,64	15,45	

Conforme revelado na Tabela 4.8, a melhor condição de seletividade foi apresentada para a fibra oca QDP-03, utilizando etanol como banho externo. Entretanto, as condições utilizadas ainda favoreceram a formação de poros ou defeitos superficiais, mesmo sem a presença de partículas de carvão ativado, impedindo que a seletividade intrínseca do PU fosse obtida.

Para melhorar as propriedades mecânicas e a permeabilidade da membrana, como observado com as membranas planas, as partículas de carvão ativado foram novamente utilizadas na solução de PU. Com o objetivo de reduzir a formação de defeitos na camada seletiva, em relação à solução utilizada para o preparo das fibras QDP-01, a concentração de PU na solução polimérica foi aumentada para 22,5% (m/m) e a de carvão ativado reduzida para 2,5% (m/m). A composição da solução polimérica do suporte foi a mesma das extrusões anteriores. Os tanques das soluções suporte e da pele foram pressurizados a 6 e 5 bar, respectivamente, produzindo uma vazão total de solução polimérica de 2 g.min<sup>-1</sup>, formando fibras ocas à velocidade de 6,7 m.min<sup>-1</sup>. A vazão dos banhos interno e externo foram ajustadas em 1,7 mL.min<sup>-1</sup> e 1,3 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente. As mesmas composições para os banhos interno e externo foram mantidas. A Figura 4.18 apresenta as fotomicrografias das fibras ocas obtidas nessas condições.



**Figura 4.18:** Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Solução pol. ext.: PU/carvão ativado/DMF (22,5/2,5/75); Solução pol. int.: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: (a) ausente, QDP-06; (b) etanol, QDP-07; (c) água, QDP-08; (d) etanol/água (50/50), QDP-09.

A morfologia do suporte, apresentada na Figura 4.18 foi muito semelhante da extrusão anterior, uma vez que o banho interno e a solução suporte não foram modificados. Com relação à camada seletiva, originada a partir da solução de PU com carvão ativado, a fibra oca QDP-06 que foi extrusada sem a presença de banho externo (Figura 4.18 (a)), e a fibra oca QDP-07 que foi extrusada com etanol anidro como banho externo (Figura 4.18 (b)), apresentaram as melhores características em termos de adesão entre as camadas e uniformidade na espessura da camada externa. As fibras ocas QDP-08 (Figura 4.18 (c)) e QDP-09 (Figura 4.18 (d)) apresentaram problemas de adesão entre as camadas e formação de poros na camada seletiva, o que pode ser atribuído à presença da água no banho externo. Para corroborar com a análise morfológica das fibras ocas, testes de permeação com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram realizados com fibras ocas QDP-06 a QDP-09 e os resultados são apresentados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9:** Permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-06 a QDP-09, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e pressão de 3 bar.

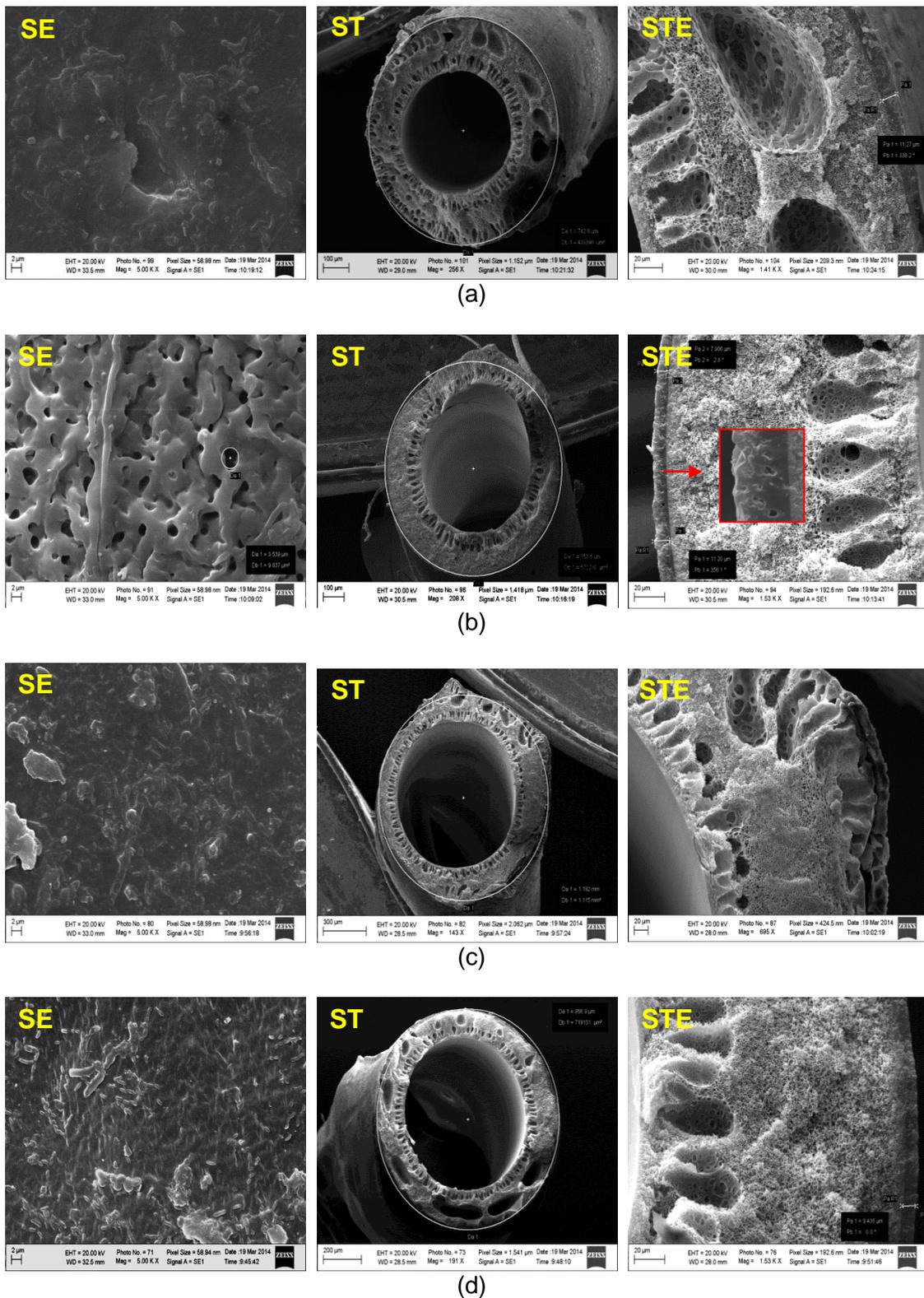
Ref.	Gás	Permeação			Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
		GPU	Barrer	Incerteza (%)	
QDP-06	CO <sub>2</sub>	14,62	99,39	8,56	2,20
	N <sub>2</sub>	6,66	45,25	3,97	
QDP-07	CO <sub>2</sub>	3,45	26,94	1,06	34,63
	N <sub>2</sub>	0,10	0,78	15,44	
QDP-08	CO <sub>2</sub>	140,83	1.366,01	0,33	1,23
	N <sub>2</sub>	114,08	1.106,54	0,82	
QDP-09	CO <sub>2</sub>	124,35	1.939,87	7,35	1,10
	N <sub>2</sub>	113,51	1.770,73	13,60	

Novamente, a membrana que apresentou melhor resultado de seletividade foi a produzida com etanol no banho externo (QDP-07). As seletividades das fibras preparadas com (QDP-07) e sem (QDP-03) adição de partículas de carvão foram 34,63 e 6,88, respectivamente, sugerindo que a presença do aditivo promoveu uma melhora significativa no desempenho da membrana.

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de carvão ativado na seletividade da membrana, a concentração de PU na solução externa foi aumentada para 23,75% (m/m) e a das partículas de carvão reduzida para 1,25% (m/m). A

composição do suporte PES/PVP/NMP (20/7/73% (m/m)) não foi modificada. Os tanques das soluções suporte e da pele foram pressurizados a 4,5 e 6 bar, respectivamente, produzindo uma vazão final de  $1,6 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , formando fibras ocas a uma velocidade de  $5,4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  e mantiveram-se os mesmos ajustes de vazão e composição dos banhos interno e externo das extrusões anteriores. A Figura 4.19 apresenta as fotomicrografias das fibras ocas obtidas nessas condições.

Apesar de as concentrações da solução suporte e do banho interno não terem sofrido modificações, a morfologia da fibra oca do suporte apresentou diferenças em relação às extrusões anteriores. Na fibra oca QDP-10, apresentada na Figura 4.19 (a), observa-se a formação de duas frentes de macrovazios no suporte, com uma destas oriundas da interface com a camada externa. A presença de macrovazios nesta região pode promover defeitos na pele seletiva da membrana. Na fibra oca QDP-11, apresentada na Figura 4.19 (b), a morfologia do suporte apresentou as mesmas características observadas anteriormente. Entretanto, o banho externo promoveu a formação de poros na superfície e na seção transversal da pele, embora os poros observados não estivessem conectados e não se estendiam até a superfície externa. No caso da fibra oca QDP-12, apresentada na Figura 4.19 (c), também se observam duas frentes de formação de macrovazios, uma delas sendo originada a partir da região de interface com as camadas de PU externa, podendo promover defeitos nessa região. Na camada seletiva, o banho externo de água também promoveu a formação de macroporos, mas não se observou defeitos ou poros na superfície externa da fibra. Na formação da fibra oca QDP-13, apresentada na Figura 4.19 (d), também houve predomínio de macrovazios, causando defeitos na camada seletiva. Na maior parte do perímetro da fibra, observou-se falta de adesão entre a camada seletiva e o suporte.



**Figura 4.19:** Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Sol. pol. ext.: PU/carvão ativado/DMF (23,75/1,25/75); Sol. pol. int.: PES/PVP/NMP (20/7/73); Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: (a) ausente, QDP-10; (b) etanol, QDP-11; (c) água, QDP-12; (d) etanol/água (50/50), QDP-13.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados de permeação com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> realizados com as fibras ocas QDP-10 a QDP-13.

**Tabela 4.10:** Permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-10 a QDP-13, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e pressão de 4 bar.

Ref.	Gás	Permeação			Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
		GPU	Barrer	Incerteza (%)	
QDP-10	CO <sub>2</sub>	34,79	393,09	3,23	0,98
	N <sub>2</sub>	35,62	402,47	0,46	
QDP-11	CO <sub>2</sub>	3,84	36,71	0,51	19,74
	N <sub>2</sub>	0,19	1,86	15,01	
QDP-12	CO <sub>2</sub>	31,73	133,28	6,36	1,15
	N <sub>2</sub>	27,49	115,45	5,79	
QDP-13	CO <sub>2</sub>	83,04	780,58	2,36	1,14
	N <sub>2</sub>	73,12	687,32	13,82	

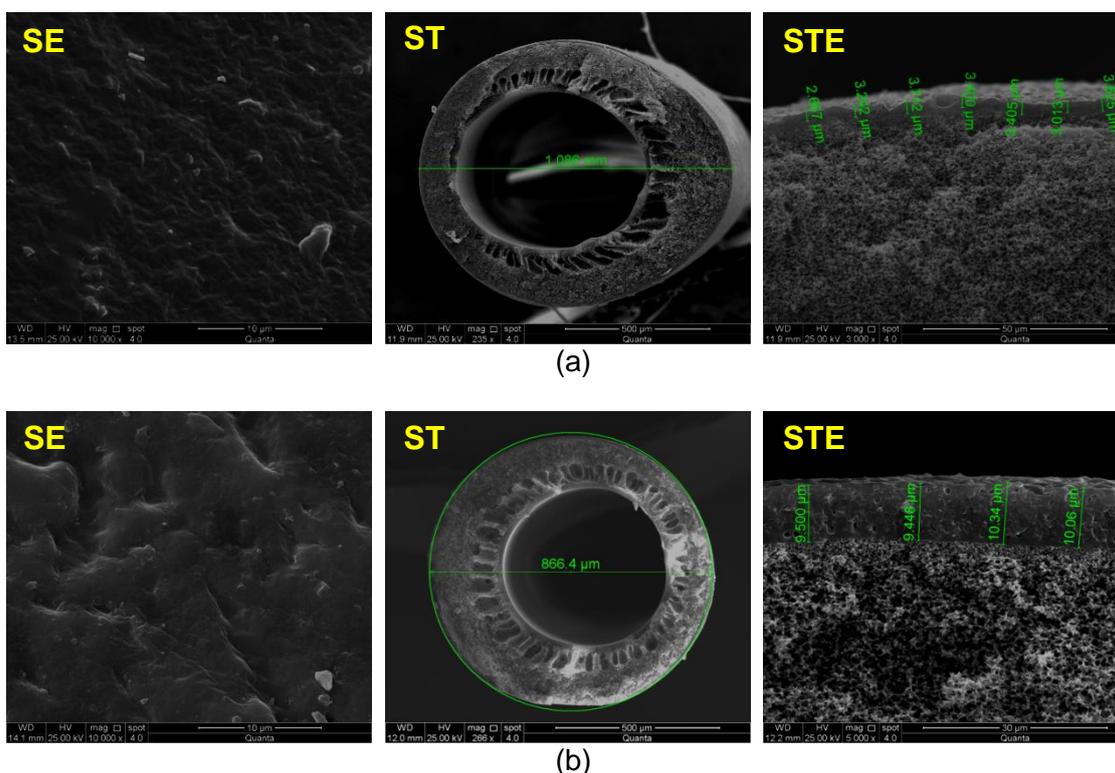
Conforme resultados apresentados na Tabela 4.10, a mudança na composição da solução da pele não promoveu uma melhora na seletividade, quando comparado com a extrusão anterior (resultados apresentados na Tabela 4.9). Entretanto, os resultados também confirmaram que o banho externo de etanol é a condição mais adequada para promover a densificação da solução de PU e aumento da seletividade da membrana.

Para investigar o efeito das condições de precipitação da solução de PES utilizada para a formação do suporte poroso, a concentração de PES foi reduzida para possibilitar um favorecimento da etapa de crescimento dos núcleos da fase diluída em polímero e a obtenção de poros maiores. A composição da solução composta por PES/PVP/NMP passou para 15/7/78% (m/m). A composição da solução da pele foi mantida em 23,75% (m/m) de PU, 75% (m/m) de DMF e 1,25% (m/m) de carvão ativado. Ambos os tanques das soluções do suporte e da pele foram pressurizados a 4 bar, produzindo uma vazão total de solução de 1,5 g.min<sup>-1</sup>, formando fibras ocas a uma velocidade de 3,8 m.min<sup>-1</sup>, denominadas QDP-14.

Para reduzir a espessura da camada seletiva, manteve-se a mesma composição para a camada de suporte e alterou-se a composição da solução da pele para 14,25% (m/m) de PU, 85% (m/m) de DMF e 0,75% (m/m) de carvão ativado. Os

tanques das soluções suporte e da pele foram pressurizados a 4 bar, produzindo uma vazão total de solução polimérica de  $1,7 \text{ g.min}^{-1}$ , formando fibras ocas a uma velocidade de  $4,1 \text{ m.min}^{-1}$ , denominadas QDP-15.

Para ambas as condições, QDP-14 e QDP-15, para o banho externo, avaliou-se apenas o etanol anidro com vazão ajustada em  $1,3 \text{ mL.min}^{-1}$  e para o banho interno, a composição não foi modificada e a vazão foi novamente ajustada em  $1,7 \text{ mL.min}^{-1}$ . A Figura 4.20 apresenta as fotomicrografias das fibras ocas obtidas nessas condições.



**Figura 4.20:** Fotomicrografias das fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla. Banho interno: NMP/água/PVP (46,5/46,5/7); Banho externo: etanol.  
 (a) Solução externa: PU/Carvão ativado/DMF = 23,75/1,25/78; Solução interna: PES/PVP/NMP = 15/7/78 (QDP-14);  
 (b) Solução externa: PU/Carvão ativado/DMF = 14,25/0,75/85; Solução interna: PES/PVP/NMP = 15/7/78 (QDP-15).

Com pode ser observado na Figura 4.20, a alteração da composição do suporte não trouxe mudanças significativas na morfologia da membrana. Entretanto, verifica-se uma densificação na superfície interna das fibras ocas. Com relação à formação da pele, para a fibra oca QDP-14, apresentada na Figura 4.20 (a), e para a

fibra oca QDP-15, apresentada na Figura 4.20 (b), a redução da concentração de PU, contrário ao esperado, não promoveu redução na espessura da camada seletiva. Desta forma, conclui-se que os fenômenos envolvidos na formação da espessura da pele são mais complexos, e modificações no espaço anular da extrusora, por onde escoar a solução polimérica, também são necessários, para promover a formação de uma pele com espessura desejável. A Tabela 4.11 apresenta os resultados de permeação com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> realizados com as fibras ocas QDP-14 e QDP-15.

**Tabela 4.11:** Permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas fibras ocas QDP-14 e QDP-15, produzidas por extrusão quádrupla. Testes realizados em triplicata a 25°C e pressão de 5 bar.

Ref.	Gás	Permeação			Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
		GPU	Barrer	Coef. Variação (%)	
QDP-14	CO <sub>2</sub>	3,94	14,57	2,99	17,25
	N <sub>2</sub>	0,23	0,84	5,87	
QDP-15	CO <sub>2</sub>	4,03	41,46	1,61	43,02
	N <sub>2</sub>	0,09	0,96	4,51	

Conforme resultados de permeação apresentados na Tabela 4.11, as fibras ocas apresentaram seletividade para o CO<sub>2</sub>. O resultado de seletividade ideal de 43,02 obtido para a fibra oca QDP-15 também ficou muito próximo do resultado obtido para a membrana plana PL-01, que apresentou seletividade ideal de 48,59. No trabalho de BRAGA Jr. (2011) foi obtido seletividade ideal para CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> de 41,3 para fibras ocas de PU/PES, mas associado com uma permeância de 0,19 GPU para o CO<sub>2</sub>. Neste trabalho a permeância obtida foi 4,03 GPU, 21 vezes superior ao reportado por BRAGA Jr. (2011). Cabe ressaltar, que as condições de extrusão nos dois trabalhos foram diferentes. No trabalho de BRAGA Jr. (2011), para a extrusão simultânea, foi utilizado uma extrusora tripla e os melhores resultados foram obtidos com DEB nula e mantendo o tanque do segundo banho de precipitação aquecido a 60°C. Neste trabalho uma extrusora quádrupla foi utilizada e as melhores condições de extrusão foram obtidas utilizando um banho externo de etanol.

Com relação ao desempenho das fibras ocas, membranas competitivas ultrapassam permeância de 10 GPU (BAKER, 2004) e os resultados obtidos mostram que uma otimização da extrusão quádrupla ainda é necessária, para se obter uma pele seletiva na ordem de 1 µm e um suporte que apresente uma maior presença de poros interconectados, proporcionando um aumento de permeância para gás.

#### 4.5.1 Dessulfurização por pervaporação (PV)

As fibras ocas escolhidas para serem testados na PV para a dessulfurização de hidrocarbonetos líquidos foram as que apresentaram melhores resultados de seletividade ideal para gás. Para isso, foram construídos módulos tipo “alça” e “casco e tubo”, conforme apresentado no Anexo B, e o critério de escolha foi apenas em função dos materiais disponíveis no momento da construção dos módulos. A Tabela 4.12 descreve a área de fibras obtida para cada módulo que foi testado na PV e a espessura da camada seletiva de cada fibra oca.

**Tabela 4.12:** Área total de fibras ocas correspondentes a cada módulo confeccionado e espessura da camada seletiva.

Ref.	L Pele ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de módulo	Fibras/módulo	Área de fibras ( $\text{cm}^2$ )
QDP-01	7,2	alça	4	41,49
QDP-03	6,9	alça	5	63,02
QDP-07	17,3	alça	5	56,31
QDP-11	9,6	casco e tubo	26	243,86
QDP-14	3,7	alça	5	54,97
QDP-15	10,3	casco e tubo	3	13,61

Para cada módulo foram realizados ensaios de PV utilizando uma mistura binária com  $1.500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de 2-metil tiofeno em iso-octano. A Tabela 4.13 apresenta os resultados de dessulfurização obtidos.

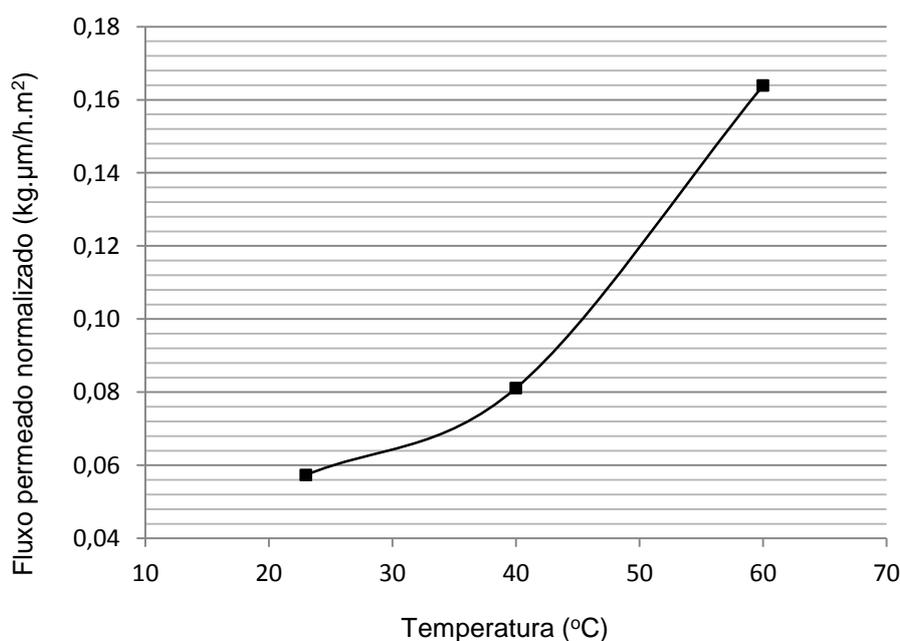
**Tabela 4.13:** Desempenho na dessulfurização por pervaporação das fibras ocas obtidas por extrusão quádrupla. Testes realizados a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ref.	Fluxo de permeado ( $\text{g/h.m}^2$ )	Fluxo normalizado ( $\text{kg.}\mu\text{m/h.m}^2$ )	$\beta$
QDP-01	27,15	0,20	1,33
QDP-03	116,89	0,81	0,67
QDP-07	180,63	3,12	1,00
QDP-11	2,59	0,03	18,00
QDP-14	6,60	0,02	14,40
QDP-15	7,25	0,07	18,47

Conforme resultados apresentados na Tabela 4.13, as membranas que apresentaram maior capacidade de separação foram as QDP-11, QDP-14 e QDP-15. As fibras ocas QDP-01, QDP-03 e QDP-07 apresentaram fluxo de permeado elevado

e baixa seletividade para a separação da mistura, o que, possivelmente, deve estar associado à presença de defeitos na camada seletiva. As membranas com maior seletividade para separação apresentaram valores de fluxo de permeado considerados baixos. A morfologia do suporte destas membranas mostrou grande quantidade de poros não interconectados, o que, possivelmente, pode ocasionar condensação capilar, aumentando a resistência ao processo de permeação.

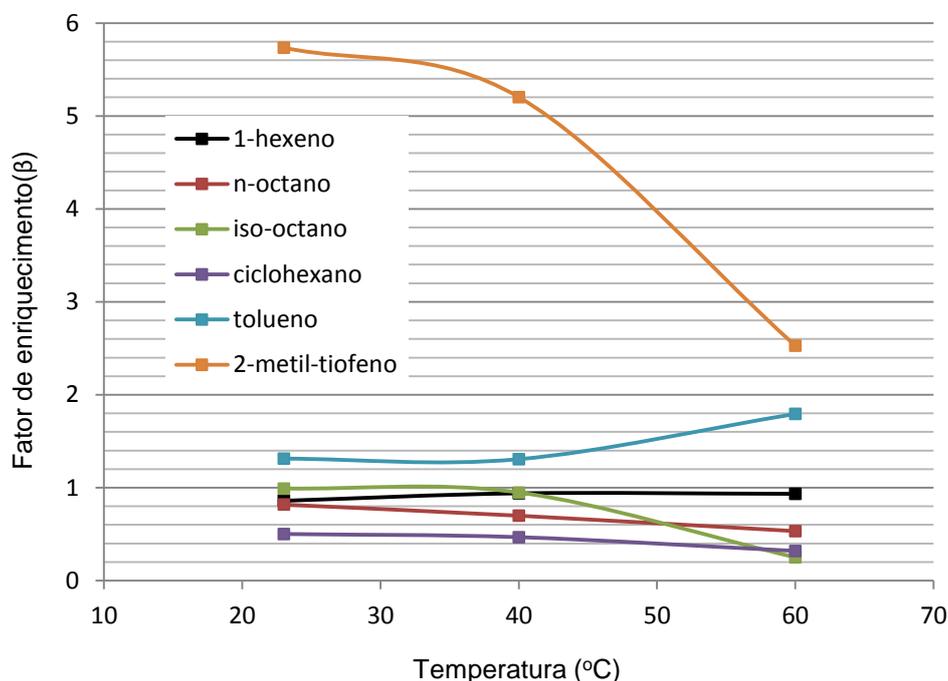
Com o objetivo de se obter resultados com uma alimentação líquida mais próxima das condições reais, ensaios de PV com uma carga de nafta sintética (composição apresentada na Tabela 3.8 do capítulo de Materiais e Métodos) foram realizados para o módulo contendo as fibras ocas QDP-11, que possui a maior área de membrana disponível para permeação. A Figura 4.21 apresenta os resultados de fluxo de permeado em função da temperatura.



**Figura 4.21:** Variação do fluxo de permeado com a temperatura para as membranas de fibras ocas QDP-11. *Alimentação: nafta sintética.*

Conforme esperado, pode-se observar na Figura 4.21 que o aumento da temperatura promoveu aumento no fluxo de permeado. O maior valor de fluxo de permeado foi de  $0,164 \text{ kg.}\mu\text{m.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , indicando que a fibra oca apresenta resistência à transferência de massa para a carga de nafta sintética. Para comparar a capacidade

de separação da membrana, foi obtido o fator de enriquecimento de cada componente e o resultado é apresentado na Figura 4.22.



**Figura 4.22:** Variação do fator de enriquecimento com a temperatura para as membranas de fibras ocas QDP-11. Alimentação: *nafta sintética*.

Conforme resultados apresentados na Figura 4.22, a membrana QDP-11 foi mais seletiva ao composto sulfurado. O fator de enriquecimento para 2-metil-tiofeno foi menor do que o observado com mistura binária (Tabela 4.13), o que pode ser relacionado com o efeito de plastificação da matriz polimérica da membrana pelos componentes presentes na alimentação. A plastificação pode levar a passagem de componentes não desejáveis para o permeado, diminuindo a seletividade da membrana.

Com relação ao aumento da temperatura, similar ao observado para membranas planas de PU, o fator de enriquecimento apresentou queda significativa para o 2-metil-tiofeno e iso-octano (temperatura de 60 °C), indicando o desfavorecimento da etapa de solubilidade no processo de permeação. Por outro lado, o permeado se tornou mais enriquecido com tolueno na temperatura de 60 °C e o fator de enriquecimento, praticamente, permaneceu constante para os demais componentes, ilustrando a complexidade envolvida no processo de permeação de mistura multicomponentes.

## 5. Conclusões e Sugestões

---

### 5.1 Conclusões finais

Membranas poliméricas de poli(uretano) planas e na forma de fibras ocas foram produzidas com sucesso, obtendo-se os maiores valores de fator de enriquecimento da literatura (acima de 23) para a dessulfurização por pervaporação de correntes líquidas de hidrocarbonetos.

A adição de cargas inorgânicas como zeólitas, carvão ativado e bissulfeto de molibdênio na matriz polimérica das membranas foi realizada, para avaliar o seu desempenho na dessulfurização por pervaporação. A carga inorgânica que se mostrou mais promissora para o aumento de desempenho da membrana foi a de carvão ativado. A adição do carvão ativado na membrana plana promoveu um aumento no fluxo de permeado nas temperaturas de 23, 40 e 60 °C em 64, 136 e 66%, respectivamente, quando comparado à membrana contendo apenas o poli(uretano) e manteve praticamente a mesma capacidade de separação com o aumento da temperatura, fato não observado para as membranas contendo zeólitas ou bissulfeto de molibdênio na matriz polimérica.

As membranas planas também foram caracterizadas por análise termogravimétrica e análise dinâmico-mecânica. Os resultados de análise térmica revelaram que a adição de carga inorgânica diminuiu a estabilidade térmica da membrana, enquanto os resultados de análise dinâmico-mecânica revelaram que a adição de carga na matriz polimérica elevou a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em aproximadamente 10 °C.

Fibras ocas isotrópicas densas de poli(uretano) foram produzidas utilizando um extrusora térmica adaptada. Testes de permeação com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> revelou seletividade ideal de 43,81 para CO<sub>2</sub> para as fibras ocas, próxima do resultado obtido com a membrana plana de poli(uretano) (48,59). Nos testes de pervaporação com um módulo contendo um feixe de fibras ocas, o seu desempenho foi menor que o obtido com a membrana plana, fato atribuído a possíveis defeitos existente em uma ou mais fibras do módulo.

Fibras ocas anisotrópicas integrais foram produzidas por extrusão tripla na presença de banho duplo de precipitação. A adição de carvão ativado na solução de poli(uretano) permitiu obter fibras ocas anisotrópicas nestas condições, contornando a formação de macrovazios e de outras irregularidades morfológicas ocasionadas durante o escoamento e a inversão de fase da solução polimérica. Ainda assim a presença de defeitos na camada seletiva não foi de todo eliminada.

Foi realizada de forma inédita a extrusão quádrupla de duas soluções poliméricas e banho duplo de precipitação para o preparo de fibras ocas anisotrópicas. Para este fim, foi utilizada uma extrusora dotada de 4 orifícios concêntricos que permitiu que a extrusão simultânea da solução do suporte e a da camada seletiva fossem realizadas com um banho duplo de precipitação.

O uso de etanol como banho externo na extrusão quádrupla possibilitou a formação e adesão de uma camada densa de PU no suporte de PES, atingindo seletividade ideal 43,02 e permeância 4,03 GPU para o CO<sub>2</sub>.

Os testes de pervaporação com as fibras ocas compostas apresentou fator de enriquecimento de 18,47 para o 2-metil-tiofeno, na mistura binária com iso-octano. A validação do desempenho das fibras ocas com a mistura multicomponentes (nafta sintética) mostrou um menor fator de enriquecimento que pode ser atribuído a uma provável plastificação da membrana pelos outros componentes. Os resultados de fluxo de permeado apresentaram valores em torno de 10 g.m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, mostrando que uma otimização das suas propriedades durante a sua fabricação por extrusão ainda é necessária, para se obter fibras ocas com baixa resistência à transferência de massa capazes de serem incorporadas em módulos de uso industrial.

## 5.2 Sugestões

- a) Preparar membranas poliméricas contendo cargas inorgânicas em diferentes concentrações para poder avaliar melhor o efeito da carga nas propriedades de transporte da membrana.
- b) Realizar a extrusão tripla do poli(uretano) adicionando partículas em escala nanométrica (para evitar defeitos na camada seletiva) de carvão ativado na solução polimérica e utilizando banho duplo de precipitação.
- c) Avaliar e estudar o uso de diferentes solventes no banho externo da extrusora quádrupla, sem a presença de água.
- d) Avaliar outras concentrações e composições de banho interno e solução suporte na tentativa de reduzir a resistência à transferência de massa.
- e) Diminuir o espaço anular onde escoam as soluções para tentar obter uma camada densa menos espessa.
- f) Realizar uma modelagem e simulação para o processo de dessulfurização por pervaporação utilizando os resultados experimentais obtidos neste trabalho.
- g) Fazer uma avaliação técnico-econômica para o processo de dessulfurização por pervaporação utilizando fibras ocas de poli(uretano).
- h) Avaliar efeitos de números de estágios na dessulfurização por pervaporação em um processo contínuo.
- i) Avaliar a integração da pervaporação com o processo de hidrodessulfurização;
- j) Avaliar o uso das fibras ocas compostas de poli(uretano) na separação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do gás natural;
- k) Avaliar o uso das fibras ocas compostas de poli(uretano) na remoção de compostos orgânicos voláteis.

## 6. Referências Bibliográficas

---

- ALWATTARI, A. A., LLOYD, D. R., 1998, "Isotherinal Crystallization of Isotactic Polypropylene-hexamethylbenzene Blends: Kinetics Analysis", *Polymer*, v. 39, n.5, pp. 1129-1137.
- ALWATTARI, A. A., LLOYD, D. R., 1991, "Microporous Membrane Formation Via Thermally Induced Phase Separation. VI. Effect of Diluent Morphology and Relative Crystallization Kinetics on Polypropylene Membrane Structure", *Journal of Membrane Science*, v. 64, pp. 55-68.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. Chichester, John Wiley & Sons Inc.
- BAKER, R.W., WIJMANS, J.G., HUANG, Y., 2010, "Permeability, Permeance and Selectivity: A Preferred Way of Reporting Pervaporation Performance Data", *Journal of Membrane Science*, v.348, n.1-2, pp. 346-352.
- BERGHMANS, S., BERGHMANS, H., MEIJER, H. E. H., 1996, "Spinning of Hollow Porous Fibres Via the TIPS Mechanism", *Journal of Membrane Science*, v. 116, pp. 171-189.
- BORGES, C. P., 1993, *Fibras Ocas Compostas para Remoção de Poluentes Orgânicos de Soluções Aquosas pelo Processo de Pervaporação*. Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BORGES, C. P., 1985, *Membranas de Poliuretano para Separação de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BRAGA Jr., W. B., 2011, *Desenvolvimento de Membranas Anisotrópicas Compostas de Poliuretano/Poli(Éter Sulfona) para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis*. Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAMPELO, A. E. F., 1981, *Separação de Hidrocarbonetos Aromáticos de uma Nafta de Reforma pelo Processo de Pervaporação*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- CAO, R., ZHANG, X., WU, H., WANG, J., LIU, X., JIANG, Z., 2011, “Enhanced Pervaporative Desulfurization by Polydimethylsiloxane Membranes Embedded with Silver/Silica Core–Shell Microspheres”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, pp. 324-332.
- CARVALHO, R. B., 2005, *Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente*. Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CARVALHO, R. B., 2001, *Membranas Anisotrópicas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pelo Processamento Simultâneo de Duas Soluções Poliméricas*, Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHEN, J., LI, J., CHEN, J., LIN, Y., WANG, X., 2009, “Pervaporation Separation of Ethyl Thioether/heptane Mixtures by Polyethylene Glycol Membranes”. *Separation and Purification Technology*, v. 66, pp. 606-612.
- CHEN, J., LI, J., QI, R., YE, H., CHEN, C., 2008, “Pervaporation Performance of Crosslinked Polydimethylsiloxane Membranes for Deep Desulfurization of FCC Gasoline I. Effect of Different Sulfur Species”, *Journal of Membrane Science*, v. 322, pp. 113-121.
- CHEN, J., LI, J., QI, R., YE, H., CHEN, C., 2010, “Pervaporation Separation of Thiophene–heptane Mixtures with Polydimethylsiloxane (PDMS) Membrane for Desulfurization”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 160, pp. 486-497.
- CRANK, J., PARK, G. S., 1968, *Diffusion in Polymers*. 1 ed. New York, Academic Press.
- CUNHA, V. S., 1997, *Membranas de Poliuretano para uso em Pervaporação de Misturas de Líquidos Orgânicos*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CUNHA, V. S., PAREDES, M. L. L., BORGES, C. P., HABERT, A. C., NOBREGA, R., 2002, “Removal of Aromatics from Multicomponent Organic Mixtures by

Pervaporation Using Polyurethane Membranes: Experimental and Modeling”, *Journal of Membrane Science*, v.206, pp. 277-290.

DUARTE, L. T., 2003, *Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno*. Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F., SANIP, S. M., NG, B. C., AZIZ, M., 2011, “Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation”, *Separation and Purification Technology*, v.81, pp.243-264.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*. 1 ed. Rio de Janeiro, Escola piloto de Engenharia Química.

HABERT, A. C., 1971, *Permeação e Separação de Xilenos: Influência da Irradiação. Graftização e Têmpera de Membranas Poliméricas*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HUANG, R.Y.M., 1991, *Pervaporation membrane separation processes*, 1 ed. Amsterdam, Elsevier.

KIM, S. S., LIM, G. B. A., ALWATTARI, FENG, Y., LLOYD, D. R., 1991, “Microporous Membrane Formation Via Thermally Induced Phase Separation. V. Effect of Diluent Mobility and Crystallization on the Structure of Isotactic Polypropylene Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 64, pp. 41-53.

KIM, S. S., LLOYD, D. R., 1991, “Microporous Membrane Formation Via Thermally Induced Phase Separation. III. Effect of Thermodynamic Interactions on the Structure of Isotactic Polypropylene Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 64, pp. 13-29.

KLOPFER, M. H., FLACONNÈCHE, B., 2001, “Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review”, *Oil & Gas Science and Technology*, v. 56, n 3, pp. 223-244.

- KONG, Y., LIN, L., YANG, J., DEQING, S., QU, H., XIE, K., LI, L., 2007, "FCC Gasoline Desulphurization by Pervaporation: Effects of gasoline components", *Journal of Membrane Science*, v. 293, pp. 36-43.
- KONG, Y., LIN, L., ZHANG, Y., LU, F., XIE, K., LIU, R., GUO, L., SHAO, S., YANG, J., SHI, D., 2008, "Studies on Polyethylene Glycol/polyethersulfone Composite Membranes for FCC Gasoline Desulphurization by Pervaporation", *European Polymer Journal*, v. 44, pp. 3335-3343.
- LI, B., LIU, W., WU, H., YU, S., CAO, R., JIANG, Z., 2012b, "Desulfurization of Model Gasoline by Bioinspired Oleophilic Nanocomposite Membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 415-416, pp. 278-287.
- LI, B., YU, S., JIANG, Z., LIU, W., CAO, R., WU, H., 2012a, "Efficient Desulfurization by Polymer-inorganic Nanocomposite Membranes Fabricated in Reverse Microemulsion", *Journal of Hazardous Materials*, v. 211-212, pp. 296-303.
- LI, B., ZHAO, W., SU, Y., JIANG, Z., DONG, X., LIU, W., 2009, "Enhanced Desulfurization Performance and Swelling Resistance of Asymmetric Hydrophilic Pervaporation Membrane Prepared through Surface Segregation Technique", *Journal of Membrane Science*, v. 326, pp. 556-563.
- LI, D., CHUNG, T-S., WANG, R., 2004, "Morphological Aspects and Structure Control of Dual-layer Asymmetric Hollow Fiber Membranes Formed by a Simultaneous Co-extrusion Approach" *Journal of Membrane Science*, v. 243, pp. 155-175.
- LIM, G. B. A., KIM, S. S., YE, Q., WANG, Y. F., LLOYD, D. R., 1991, "Microporous Membrane Formation via Thermally-induced Phase Separation. IV. Effect of Isotactic Polypropylene Crystallization Kinetics on Membrane Structure", *Journal of Membrane Science*, v. 64, pp. 31-40.
- LIN, L., KONG, Y., XIE, K., 2008, "Polyethylene Glycol/polyurethane Blend Membranes for Gasoline Desulphurization by Pervaporation Technique", *Separation and Purification Technology*, v. 61, pp. 293-300.

- LIN, L., KONG, Y., SHI, D., XIE, K., ZHANG, Y., 2007, "Scale-up of Pervaporation for Gasoline Desulphurization Part 1. Simulation and design", *Journal of Membrane Science*, v. 298, pp. 1-13.
- LIN, L., KONG, Y., WANG, G., 2006a, "Selection and Crosslinking Modification of Membrane Material for FCC Gasoline Desulphurization", *Journal of Membrane Science*, v. 285, pp. 144-151.
- LIN, L., WANG, A., DONG, M., ZHANG, Y., HE, B., LI, H., 2012a, "Sulfur Removal from Fuel Using Zeolites/Polyimide Mixed Matrix Membrane Adsorbents", *Journal of Hazardous Materials*, v. 203-204, pp. 204-212.
- LIN, L., WANG, A., ZHANG, L., DONG, M., ZHANG, Y., 2012b, "Novel mixed matrix membranes for Sulfur Removal and for Fuel Cell Applications", *Journal of Power Sources*, v. 220, pp. 138-146.
- LIN, L., WANG, G., QU, H., YANG, J., WANG, Y., SHI, D., KONG, Y., 2006b, "Pervaporation Performance of Crosslinked Polyethylene Glycol Membranes for Deep Desulfurization of FCC Gasoline", *Journal of Membrane Science*, v. 280, pp. 651-658.
- LIU, K., FANG, C-J., LI, Z-Q., YOUNG, M., 2014, "Separation of Thiophene/n-heptane Mixtures using PEBA/PVDF-composited Membranes via Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, v. 451, pp. 24-31.
- LIU, W., LI, B., CAO, R., JIANG, Z., YU, S., LIU, G., WU, H., 2011, "Enhanced Pervaporation Performance of Poly(dimethyl siloxane) Membrane by Incorporating Titania Microspheres with High Silver Ion Loading", *Journal of Membrane Science*, v. 378, pp. 382-392.
- LLOYD, D. R., KIM, S. S., KINZER, K. E., 1991, "Microporous Membrane Formation Via Thermally Induced Phase Separation. II. Liquid-liquid Phase Separation", *Journal of Membrane Science*, v. 64, pp. 1-11.
- LLOYD, D. R., KINZER, K. E., TSENG, H. S., 1990, "Microporous Membrane Formation Via Thermally Induced Phase Separation. I. Solid-liquid Phase Separation", *Journal of Membrane Science*, v. 52, pp. 239-261.

- LU, F., KONG, Y., LV, H., DING, J., YANG, J., 2011, “The Pervaporation Performance of Polyimide-block-polyethylene Glycol Membranes for Gasoline Desulphurization: Effect of PEG Groups”, *Advanced Materials Research*, v. 150, pp. 317-320.
- McGUIRE, K. S., LLOYD, D. R., LIM, G. B. A., 1993, “Microporous Membrane Formation Via Thermally Induced Phase Separation. VII. Effect of Dilution, Cooling Rate, and Nucleating Agent Addition on Morphology”, *Journal of Membrane Science*, v. 79, pp. 27-34.
- MERMIER, N. R. J-D., 2010, *Síntese de Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa por Inversão de Fase e Polimerização Interfacial Simultâneas*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MORTAHEB, H. R., GHAEMMAGHAMI, F., MOKHTARANI, B., 2012, “A Review on Removal of Sulfur Components from Gasoline by Pervaporation”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, pp. 409-432.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. 2 ed. Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- OERTEL, G., 1985, *Polyurethane Handbook, Chemistry – Raw Material – Processing – Application – Properties*. 2 ed. New York, Hanser Publishers.
- PEISINO, A. L., 2009, *Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do Gás Natural*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PEREIRA, C. C., 1999, *Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases*. Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PESSOA, L. G., 1983, *Membranas de Poliuretano para Desidratação de Etanol por Pervaporação*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PETROBRAS, “*Conheça os benefícios das novas gasolinas S-50*”, 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/conheca-os-beneficios-das-novas-gasolinas-s-50.htm>>. Acesso em 26 abr. 2014, 21:15.

- PETROBRAS, “*Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira*”, 2003. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br>>. Acesso em 15 jan. 2011, 19:00.
- PIERZYNSKI, B. T., 1973, *Separação de Xilenos por Permeação Através de Membranas Poliméricas: Efeito da Graftização e da Velocidade de Agitação*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- QI, R., WANG, Y., CHEN, J., LI, J., ZHU, S., 2007a, “Pervaporative Desulfurization of Model Gasoline With Ag<sub>2</sub>O-Filled PDMS Membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 57, pp. 170-175.
- QI, R., WANG, Y., CHEN, J., LI, J., ZHU, S., 2007b, “Removing Thiophenes from *n*-octane using PDMS-AgY Zeolite Mixed Matrix Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 295, pp. 114-120.
- QI, R., WANG, Y., LI, J., ZHAO, C., ZHU, S., 2006a, “Pervaporation Separation of Alkane/thiophene Mixtures with PDMS Membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 280, pp. 545-552.
- QI, R., WANG, Y., 2006, “Sulfur Removal from Gasoline by Pervaporation: The Effect of Hydrocarbon Species”, *Separation and Purification Technology*, v. 51, pp. 258-264.
- QI, R., ZHAO, C., LI, J., WANG, Y., ZHU, S., 2006b, “Removal of Thiophenes from *n*-octane/thiophene Mixtures by Pervaporation”, *Journal of Membrane Science*, v. 269, pp. 94-100.
- REUVERS, A.J., 1987, *Membrane Formation. Diffusion Induced Demixing Processes in Ternary Systems*. Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, Netherlands.
- RIBEIRO JR., C. P., BORGES, C. P., 2004, “Using Pervaporation Data in the Calculation of Vapour Permeation Hollow-fibre Modules for Aroma Recovery”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n 4, pp. 629-640.

- ROGERS, C. E., 1985, "Permeation of Gases and Vapours in Polymers", *Elsevier Applied Science*, pp. 11-73.
- SHA, S., KONG, Y., YANG, J., 2012, "Effect of charge-transfer complex between gasoline components/C<sub>60</sub> on desulphurization properties of C<sub>60</sub>-filled ethyl cellulose hybrid membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 415-416, pp. 835-841.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., 2007, *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*, 7 ed., Brasil, LTC.
- SONG, C., 2003, "An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel", *Catalysis Today*, v. 86, pp. 211-263.
- VAN'T HOF, J. A., 1988, *Wet Spinning of Assymetric Hollow Fibre Membranes for Gas Separation*. Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands.
- VILAR, W., 2004, *Química e Tecnologia de Poliuretanos*. 3 ed., Rio de Janeiro, Vilar Consultoria.
- WHITE, L. S., WORMSBECHER, R. F., LESEMANN, M., 2004, *Membrane Separation for Sulfur Reduction*. In: Patente U.S. 0211706 A1.
- WU, H., ZHANG, X., XU, D., LI, B., JIANG, Z., 2009, "Enhancing the Interfacial Stability and Solvent-resistant Property of PDMS/PES Composite Membrane by Introducing a Bifunctional Aminosilane", *Journal of Membrane Science*, v. 337, pp. 61-69.
- WYPYCH, F., 2002, "Dissulfeto de Molibdênio, um Material Multifuncional e Surpreendente", *Química Nova*, v. 25, n. 1, PP. 83-88.
- XU, R., LIU, G., DONG, X., JIN, W., 2010, "Pervaporation Separation of n-octane/thiophene Mixtures Using Polydimethylsiloxane/ceramic composite Membranes", *Desalination*, v. 258, pp. 106-111.

- YANG, Z-J., WANG, Z-Q., LI, J., CHEN, J-X., 2013, “Enhancing FCC Gasoline Dessulfurization Performance in a Polyphosphazene Pervaporative Membrane”, *Separation and Purification Technology*, v. 109, pp. 48-54.
- ZHANG, Q. G., FAN, B. C., LIU, Q. L., ZHU, A. M., SHI, F. F., 2011, “A Novel Poly(dimethyl siloxane)/poly(oligosilsesquioxanes) Composite Membrane for Pervaporation Desulfurization”, *Journal of Membrane Science*, v. 366, pp. 335-341.
- ZHAO, C., LI, J., CHEN, J., QI, R., LUAN, Z., 2009, “Separation of Sulfur/gasoline Mixture with Polydimethylsiloxane/polyetherimide Composite Membranes by Pervaporation”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 17, pp. 707-710.
- ZHAO, C., LI, J., QI, R., CHEN, J., LUAN, Z., 2008, “Pervaporation Separation of *n*-heptane/sulfur Species Mixtures with Polydimethylsiloxane Membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 63, pp. 220-225.

## ANEXO A

### Determinação do volume do permeado no sistema de permeação

$$\frac{P_{sistema} \cdot V_{sistema}}{P_{CNTP} \cdot V_{CNTP}} = \frac{n \cdot R \cdot T_{sistema}}{n \cdot R \cdot T_{CNTP}} \therefore V_{CNTP} = V_{sistema} \left( \frac{P_{sistema}}{P_{CNTP}} \right) \cdot \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{sistema}} \right)$$

$$\frac{dV_{CNTP}}{dt} = V_{sistema} \cdot \frac{dP_{sistema}}{dt} \cdot \frac{1}{P_{CNTP}} \cdot \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{sistema}} \right)$$

$$\frac{dj}{dp} = \frac{A}{L} = \frac{Qntde_{matéria}}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A \cdot \Delta P}$$

$$\frac{Qntde_{matéria}}{\Delta t} = \frac{dV_{CNTP}}{dt}$$

$$\frac{A}{L} = V_{sistema} \cdot \frac{dP_{sistema}}{dt} \cdot \frac{1}{P_{CNTP}} \cdot \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{sistema}} \right) \cdot \frac{1}{A \cdot \Delta P}$$

Volume do sistema determinado pela equação abaixo:

$$V_{sistema} = \frac{\frac{A}{L}}{\frac{dP_{sistema}}{dt} \cdot \frac{1}{P_{CNTP}} \cdot \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{sistema}} \right) \cdot \frac{1}{A \cdot \Delta P}}$$

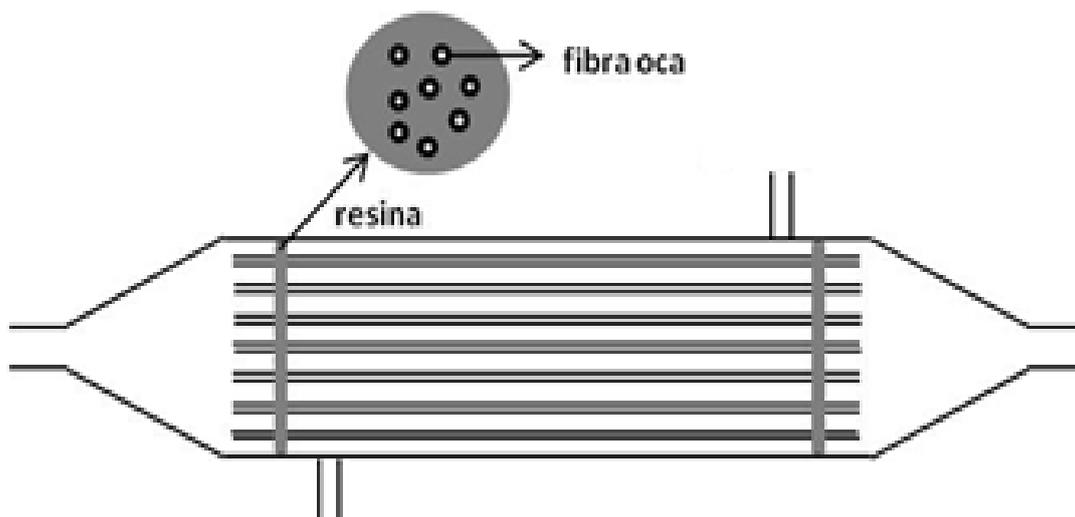
Membrana ou fibra oca colocada na célula/módulo de permeação para determinação do fluxo por bolhometro ( $dj \cdot dp^{-1}$ ) e por transdutor de pressão ( $dp \cdot dt^{-1}$ ).

**Tabela A1:** Resultados de calibração para determinação do volume do permeado.

	Membrana plana	Fibra oca	Unidade
dj/dp	1,06x10 <sup>-04</sup>	2,06x10 <sup>-04</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ·s·cmHg
dp/dt	3,74x10 <sup>-01</sup>	3,88x10 <sup>-01</sup>	cmHg/s
A	7,07	7,35	cm <sup>2</sup>
dp	75	75	cmHg
T <sub>CNTP</sub>	273	273	K
T <sub>sistema</sub>	295	295	K
P <sub>CNTP</sub>	76	76	cmHg
V <sub>sistema</sub>	12,36	24,09	cm <sup>3</sup>

### Construção do módulo “tipo casco e tubo”

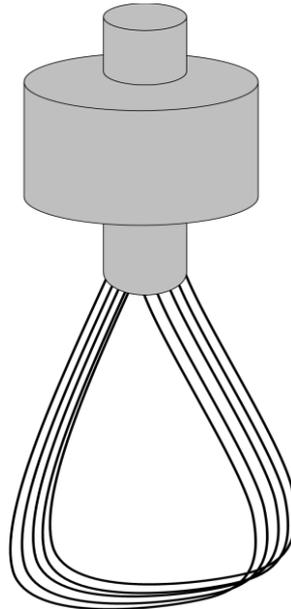
Os módulos tipo “casco e tubo” são construídos numa configuração que se assemelha a um trocador de calor casco-tubo. As fibras ocas são dispostas longitudinalmente dentro de uma carcaça de um material adequado para se operar com misturas de hidrocarbonetos e as extremidades são coladas com resina epóxi, conforme ilustra a Figura B1. Nesta configuração, a alimentação do líquido poderá ser pelo casco do módulo ou pelo lúmen das fibras. A escolha vai depender se a pele seletiva está na superfície externa da fibra (alimentação pelo casco) ou na superfície interna da fibra (alimentação pelo lúmen).



**Figura B1:** Esquema do módulo de permeação tipo “casco e tubo” contendo membranas de fibras ocas.

### Construção do módulo “tipo alça”

Nos módulos tipo “alça” as fibras ocas são dispostas em feixes, tendo a extremidade colada com resina epóxi em conexões plásticas de poli(cloreto de vinila) (PVC). Nesta configuração a superfície externa das fibras ficam em contato com o líquido e o permeado é recolhido pelo lúmen. A Figura B2 representa um módulo tipo “alça”.



**Figura B2:** Esquema do módulo de permeação tipo “alça” contendo membranas de fibras ocas.

## ANEXO C

### Condições de análise no cromatógrafo *Clarus 500 (Perkin Elmer)*

Coluna: Coluna capilar *Equity 1701 (Supelco)*

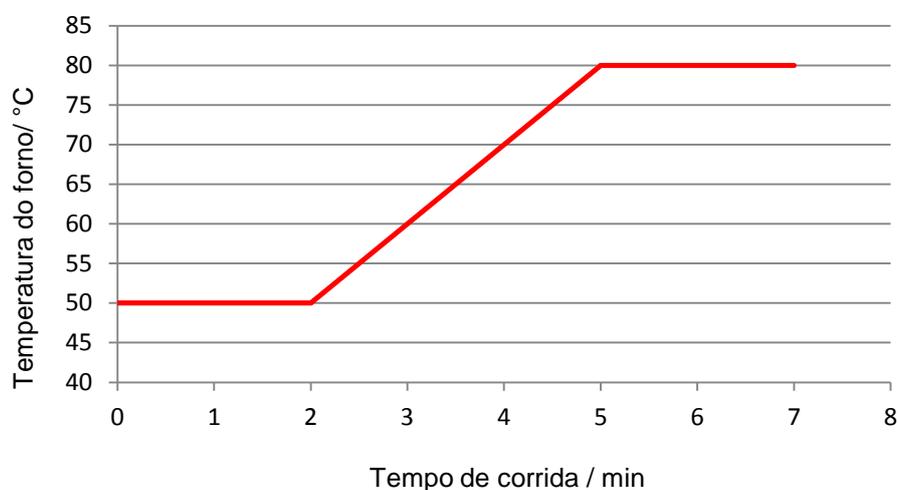
Detector: FID

Temperatura do injetor: 250°C

Temperatura do FID: 250°C

Gás de arraste: N<sub>2</sub> @ 10 mL.min<sup>-1</sup>

Tempo de corrida: 7 min



**Figura C1:** Taxa de aquecimento utilizada para a determinação da composição da nafta sintética.

**Tabela C1:** Tempo de retenção médio na coluna capilar dos componentes na nafta sintética.

Componente	Tempo de retenção (min)
1-hexeno	2,47
n-octano	3,37
iso-octano	3,54
ciclohexano	5,54
tolueno	6,08
2-metil-tiofeno	6,29

## ANEXO D

### Determinação do coeficiente de permeabilidade para a pervaporação

Em geral, quando a polarização de concentração pode ser desprezada, o fluxo de permeado através da membrana ( $J_i$ ) é uma relação entre o coeficiente de permeabilidade ( $\Lambda$ ) com a diferença de concentração das espécies na alimentação e no permeado, ( $C_i^A$ ) e ( $C_i^P$ ), respectivamente:

$$J_i = \frac{\Lambda}{L} (C_i^A - C_i^P) \quad (1)$$

Entretanto, o uso dos valores de permeabilidade determinado através da Equação (1) pode levar a resultados errôneos uma vez que as concentrações dos componentes não representam a força motriz real para o processo, que é mais bem relacionada pelo potencial químico (RIBEIRO JR. e BORGES, 2004).

Para o processo de pervaporação, o fluxo, o qual é considerado como unidirecional, é dado pela seguinte relação:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dz} \quad (2)$$

onde ( $L_i$ ) é um coeficiente fenomenológico a ser experimentalmente determinado e ( $\mu_i$ ) é o potencial químico da espécie ( $i$ ). Para um processo isotérmico, o potencial químico da espécie ( $i$ ) é expresso como:

$$d\mu_i = RTd(\ln \hat{f}_i) \quad (3)$$

onde ( $\hat{f}_i$ ) é a fugacidade do coeficiente ( $i$ ) na solução. Substituindo na Equação (2) fica:

$$J_i = -RTL_i \frac{d(\ln \hat{f}_i)}{dz} \quad (4)$$

Admitindo um perfil linear para a variação da fugacidade através da membrana, a Equação (4) pode ser aproximada pela seguinte expressão:

$$J_i = \frac{\Lambda_i}{L} (\hat{f}_i' - \hat{f}_i'') \quad (5)$$

onde  $(\hat{f}_i')$  e  $(\hat{f}_i'')$  são as fugacidades da espécie  $(i)$  na membrana nas interfaces membrana/alimentação e membrana/permeado, respectivamente, e  $(\Lambda_i)$  é um coeficiente fenomenológico definido como

$$\Lambda_i \equiv - \frac{RTL_i}{\langle \hat{f}_i \rangle} \quad (6)$$

onde  $\langle \hat{f}_i \rangle$  representa uma fugacidade média de  $(i)$  através da membrana. A partir da hipótese de equilíbrio interfacial do modelo de sorção-difusão, o qual é usado para descrever a permeação de espécies em membranas não porosas, e considerando efeito da polarização de concentração negligenciável, a Equação (5) pode ser escrita como:

$$J_i = \frac{\Lambda_i}{L} (\hat{f}_i^A - \hat{f}_i^P) \quad (7)$$

onde  $(\hat{f}_i^A)$  e  $(\hat{f}_i^P)$  são as fugacidades do componente  $(i)$  na fase da alimentação e na do permeado, respectivamente. Os efeitos de não idealidade da solução são incluídos na fugacidade do componente  $(i)$ . A vantagem da Equação (7) é a separação entre as contribuições relacionadas a membrana e a não idealidade da alimentação. No modelo descrito pela Equação (1), estes efeitos estão acoplados no coeficiente de permeabilidade  $(\Lambda)$ .

Na pervaporação, como a alimentação é uma solução líquida, a fugacidade das espécies é dada por (RIBEIRO JR. e BORGES, 2004):

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \left[ \frac{\int_{P_i^{\text{sat}}}^P V_i dP}{RT} \right] \quad (8)$$

onde ( $\gamma_i$ ) é o coeficiente de atividade da espécie ( $i$ ) na solução, ( $x_i$ ) é a fração molar de ( $i$ ) na solução, ( $\phi_i^{\text{sat}}$ ) é o coeficiente de fugacidade do líquido saturado, ( $P_i^{\text{sat}}$ ) é a pressão de vapor de ( $i$ ) para a solução e ( $V_i$ ) é o volume molar da espécie ( $i$ ).

Considerando pequena a variação do volume molar da fase líquida e avaliando ( $V_i$ ) para a condição de saturação, a Equação (8) pode ser simplificada para:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \left[ \frac{V_i^{\text{sat}} (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (9)$$

onde o termo exponencial é conhecido como o fator de Poynting (RIBEIRO JR. e BORGES, 2004).

No lado do permeado, como os componentes estão na fase vapor, suas fugacidades são expressas como:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i x_i P \quad (10)$$

onde ( $\hat{\phi}_i$ ) é o coeficiente de fugacidade de ( $i$ ) na fase vapor, o qual pode ser estimado por uma equação de estado. Substituindo a Equação (9) e (10) na Equação (7), é obtida a relação do fluxo molar da espécie ( $i$ ):

$$J_i = \frac{\Lambda_i}{L} \left[ \gamma_i^A x_i^A \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \left[ \frac{V_i^{\text{sat}} (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] - \hat{\phi}_i^P x_i P^P \right] \quad (11)$$

A Equação (11) é bem geral e pode ser simplificada dependendo das condições operacionais do processo. No processo de PV, normalmente o lado da alimentação opera em condições brandas de pressão, desta forma, o fator exponencial

pode ser simplificado e o coeficiente de fugacidade,  $(\varphi_i^{sat})$ , pode ser considerado como unitário. Com estas considerações, a Equação (11) pode ser reescrita como:

$$J_i = \frac{\Lambda_i}{L} (\gamma_i^A x_i^A P_i^{sat} - x_i^P P^P) \quad (12)$$

A equação 13 pode ser rearranjada em termos de permeabilidade conforme a expressão seguinte:

$$\Lambda_i = \frac{J_i \cdot L}{\gamma_i^A x_i^A P_i^{sat} - x_i^P P^P} \quad (13)$$

Na maioria dos casos, o lado do permeado está sob alto vácuo, podendo-se assumir  $(P^P)$  como zero, tornando o termo referente ao permeado como nulo. O coeficiente de atividade  $(\gamma_i)$  é calculado a partir do modelo de energia livre de Gibbs em excesso. Diferentes modelos termodinâmicos são encontrados na literatura para se obter o coeficiente de atividade, tal como, modelo de Margules, Wilson, NRTL e UNIQUAC.