



SORÇÃO DE PROPANO E PROPENO EM MEMBRANA DE POLIURETANO  
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Carolina Guedes Fioravante Rezende

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: Alberto Claudio Habert  
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro  
Março, 2016

SORÇÃO DE PROPANO E PROPENO EM MEMBRANA DE POLIURETANO  
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Carolina Guedes Fioravante Rezende

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  
CIENCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Luiz Antonio Pessan, Ph.D.

---

Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

---

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
MARÇO DE 2016

Rezende, Carolina Guedes Fioravante

Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartículas de Prata/ Carolina Guedes Fioravante Rezende - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

X, 205 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alberto Claudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016

Referências Bibliográficas: p. 183-200.

1. Sorção e Difusão 2. Membrana de transporte facilitado 3. Nanopartícula de prata. 4. Propeno. 5. Propano 6. Plastificação. I. Habert, Alberto Claudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química III. Título.

"Consagre ao SENHOR as tuas obras,  
e teus desígnios serão estabelecidos."

Provérbios 16:3

Aos meus pais Jairo e Angela

e ao meu irmão Jairinho

## AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, por me conceder saúde e sabedoria para conduzir a elaboração deste trabalho.

Aos meus amados pais Jairo e Angela pelo amor, carinho e por todo o suporte emocional durante a conquista de todos os meus sonhos. Obrigada pelo sacrifício empenhado por vocês para que eu chegasse até aqui.

Ao meu querido irmão Jairo Guedes, por ser um verdadeiro amigo e exemplo de dedicação. Obrigado por você estar ao meu lado, me apoiando sempre. Você e nossos pais são tudo para mim.

Agradeço aos meus orientadores, professor Claudio Habert e professor Cristiano Borges por todo o conhecimento e aprendizado adquirido ao longo do doutorado. Ao professor Habert, por me fornecer os primeiros ensinamentos dessa fascinante área de membranas. E, mesmo em meio aos nossos infindáveis debates à respeito do transporte facilitado, nanopartículas de prata entre outros, sempre havia tempo para falarmos de boa música. Amante de um bom jazz e um bom choro, nossas conversas, via de regra, sempre esbarravam nesse maravilhoso tema. E ao professor Cristiano, por todo o apoio e segurança necessários para expor as minhas idéias e avançar ao longo do caminho de elaboração deste trabalho. Agradeço a vocês dois pela oportunidade, empenho e exemplo de dedicação ao trabalho.

Agradeço aos membros da banca Dr. Fábio Bellot Noronha, professor Luiz Antonio Pessan e professora Helen Conceição Ferraz que se dispuseram a avaliar este trabalho.

Agradeço à UFRJ e ao programa de engenharia química por todo o suporte de pessoal e de infraestrutura.

Agradeço ao corpo docente do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ, pelo apoio dispensado durante a minha liberação parcial para cursar esse doutorado. Agradeço em especial aos amigos professor Paulo Jansen e professor André de Almeida pelos ensinamentos e por todo o apoio e torcida.

Aos meus amigos do laboratório PAM, que de alguma maneira me auxiliaram ao longo dessa jornada. Não posso deixar de agradecer em especial à minha maninha Flávia, exemplo de superação e fé, que tive o imenso prazer de conhecer logo no início do doutorado; ao agora colega de profissão, Rafael Amaral, pelas discussões e por toda ajuda na operação dos equipamentos do laboratório; ao Bob, que sempre com muito bom humor, me auxiliou na manutenção dos equipamentos; à Graziela e ao Pedro Cerqueira, por toda a ajuda lá no CEGN; à Marcela, Mariana, Viviane, ao "colega" Rui, à Aline, Karlinha, Paola, Alana, Beth, Cristina, Jane e tantos outros amigos do PAM e da UFRJ que tornaram essa jornada mais leve e feliz.

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

## SORÇÃO DE PROPANO E PROPENO EM MEMBRANA DE POLIURETANO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Carolina Guedes Fioravante Rezende

Março/2016

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

A separação propeno/propano por membranas de transporte facilitado (MTF) vem sendo estudada como uma alternativa mais econômica ao convencional processo de separação por destilação criogênica. Um grande desafio dessa área é o efeito da plastificação que reduz a eficiência da membrana. O objetivo deste trabalho é estudar a contribuição da sorção no transporte desses gases através de uma membrana de poliuretano contendo nanopartículas de prata (PUAg), visando compreender a influência do agente transportador no processo de separação e o seu papel diante do problema da plastificação. A solubilidade do propeno em PUAg foi 4 vezes maior que em poliuretano puro (PU) e essa intensa interação Ag/propeno causou a plastificação da membrana, que se intensificou com a redução da temperatura do sistema e/ou aumento da concentração de propeno na membrana. Diferente do esperado, a difusão do propeno através da membrana de PUAg foi mais lenta que através do PU, cerca de 3 vezes. Supôs-se com isso que o grande aumento na permeabilidade observado para a membrana de PUAg é somente decorrente do elevado inchamento da membrana. Projetou-se e concebeu-se uma unidade experimental capaz de realizar medidas de solubilidade da mistura propeno/propano com boa precisão. Tanto em membrana de PUAg quanto em PU, observou-se pouca diferença entre a sorção dos gases em mistura em relação aos gases alimentados puros. Os resultados desta tese mostraram o efeito das nanopartículas nas etapas cinética e termodinâmica da separação propeno/propano, apontado desse modo, para perspectivas mais seguras no que diz respeito à aplicação das MTF na separação propeno/propano.

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

SORPTION OF PROPANE AND PROPYLENE IN POLYURETHANE MEMBRANE  
CONTAINING SILVER NANOPARTICLES

Carolina Guedes Fioravante Rezende

March/2016

Advisors: Alberto Claudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

The facilitated transport membranes have been studied as a more economical alternative to propylene/propane separation process than cryogenic distillation process. The challenge in this area is the plasticizing effect that reduces the efficiency of the membrane separation. The objective of this work is evaluate the contribution of sorption in the process of separation of these gases in polyurethane membrane containing silver nanoparticles (PUAg), understand the influence of the carrier agent in the separation process and their role in the plasticizing effect. The propylene solubility in PUAg resulted more than four times superior to the one for the polyurethane membrane (PU). This high affinity Ag/propylene is responsible for plasticizing of the membrane, that was intensified by the reduction of the system temperature and/or increasing the concentration of propylene in the membrane. Different than expected, propylene diffusion through PUAg membrane was slower than through the PU, reduction in 3 times. It was assumed that the large increase in permeability observed for PUAg membrane is only due to the high swelling of the membrane. A new experimental unit was designed to measure the propylene/propane mixture solubility. Little difference was observed in the sorption of propylene/propane mixture compared to the pure gases for both membrane, PUAg and PU. The results of this thesis showed the effect of nanoparticles on the kinetics and thermodynamics of propylene/propane separation. This pointed to safer perspectives with regard to the application of MTF in the propylene/propane separation.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo Geral da Tese .....	6
1.2 Estratégia e Organização da Tese .....	7
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Introdução.....	9
2.2 Processos de Separação por Membranas .....	10
2.2.1 Separação de Gases por Membranas .....	13
2.2.2 Teoria do Transporte de Gases Através de Membranas .....	15
2.2.2.1 Modelo de sorção-difusão .....	18
2.2.2.2 Fatores que afetam as propriedades de transporte de gases em membranas.....	21
2.3 Métodos Experimentais de Medida das Propriedades de Transporte.....	35
2.3.1 Métodos Experimentais para Medida da Permeação.....	35
2.3.1.1 Método integral .....	35
2.3.1.2 Método diferencial.....	38
2.3.2 Métodos Experimentais para Medida de Sorção .....	41
2.3.2.1 Método gravimétrico .....	41
2.3.2.2 Método manométrico.....	44
2.3.2.3 Sorção de mistura de gases.....	47
2.3.2.4 Cinética de sorção.....	49
2.3.3 Considerações Acerca dos Métodos Experimentais.....	51
2.4 Separação Propeno/Propano por Membranas de Transporte Facilitado: Fundamentos e Estado da Arte .....	53
2.4.1 Interações Presentes nas MTF .....	56
2.4.1.1 Interação agente transportador- olefina .....	57
2.4.1.2 Interação entre o íon transportador e seu contra íon.....	57
2.4.1.3 Interação entre o transportador e a matriz polimérica .....	58
2.4.2 Estado da Arte em MTF Contendo Prata como Agente Transportador .....	58
2.4.2.1 Uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores .....	63
2.4.2.2 Uso de poliuretano como matriz de membranas de transporte facilitado.....	70
2.4.2.3 Efeito da plastificação de membranas de transporte facilitado .....	73
2.4.3 Considerações Acerca das MFT Usadas na Separação de C <sub>3s</sub> .....	78
CAPÍTULO 3- CONCEPÇÃO E DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DINÂMICO DE SORÇÃO DE MISTURA DE GASES .....	79
3.1 Introdução.....	79
3.2 Dimensionamento da Célula e Procedimento Operacional .....	81
3.2.1 Projeto do Equipamento .....	81
3.2.2 Especificações e Instrumentação do Sistema .....	84
3.2.3 Procedimento Operacional da Célula .....	86

3.3	Parte Experimental .....	89
3.3.1	Determinação do Volume Interno da Célula e Calibração dos Transdutores de Pressão .....	89
3.3.2	Teste do Efeito Sifão Térmico sobre a Pressão e a Composição do Sistema. ....	90
3.3.3	Teste da Dinâmica de Homogeneização da Mistura de Gases em Função do Efeito Sifão Térmico .....	92
3.3.4	Validação do Desempenho da Célula Projetada.....	95
3.3.4.1	Preparo das membranas de silicone.....	95
3.3.4.2	Métodos de análise das propriedades de transporte.....	96
3.3.4.3	Propriedades de transporte de CO <sub>2</sub> puro em PDMS .....	107
3.3.4.4	Propriedades de transporte do CH <sub>4</sub> puro em PDMS.....	111
3.3.4.5	Propriedades de transporte do CO <sub>2</sub> na mistura CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> em PDMS ...	114
3.4	Conclusões Parciais .....	117

#### CAPÍTULO 4- SORÇÃO E DIFUSÃO DE PROPANO E PROPENO PUROS EM PU

E PUAg .....	120	
4.1	Introdução .....	120
4.2	Metodologia Experimental .....	121
4.2.1	Materiais .....	121
4.2.2	Preparo das Membranas de PU e PUAg.....	121
4.2.3	Caracterização das Membranas .....	123
4.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	123
4.2.3.2	Análise termo mecânica dinâmico (DMA) .....	123
4.2.3.3	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	124
4.2.4	Análise da Solubilidade dos Gases Puros nas Membranas.....	124
4.2.5	Cinética de Sorção dos Gases Puros na Membrana de PU e PUAg.....	125
4.3	Resultados e Discussão.....	126
4.3.1	Caracterização Morfológica das Membranas .....	126
4.3.2	Caracterização das Membranas por DMA.....	128
4.3.3	Caracterização das Membranas por FTIR .....	129
4.3.4	Sorção de Gases Propano e Propeno Puros .....	130
4.3.4.1	Solubilidade do propeno puro.....	130
4.3.4.2	Solubilidade do propano puro.....	135
4.3.4.3	Seletividade ideal estimada pela sorção .....	138
4.3.4.4	Efeito da temperatura sobre a sorção de propano e propeno.....	145
4.3.4.5	Cinética de sorção de propeno e propano em PU e PUAg .....	156
4.4	Conclusões Parciais .....	168

#### CAPÍTULO 5-SORÇÃO DA MISTURA PROPENO/PROPANO EM PUAg E PU .

5.1	Introdução .....	170
5.2	Materiais e Métodos .....	171
5.2.1	Produção das Membranas.....	171
5.2.2	Ensaio de Sorção da Mistura Propano/Propeno .....	171

5.3	Estudo da Sorção da Mistura Propano/Propeno .....	172
5.4	Seletividade Devido à Sorção para a Mistura Propeno/Propano.....	174
5.5	Conclusões Parciais .....	178
CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		179
6.1	Conclusões Finais .....	179
6.2	Publicações Derivadas Desta Tese de Doutorado .....	181
6.3	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	182
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		183
ANEXO A .....		201
ANEXO B .....		203
ANEXO C .....		204

# Capítulo 1 - Introdução

As olefinas leves são uma das matérias-primas mais importantes na indústria química. Dentre essas olefinas, o propeno destaca-se, tanto por ser o segundo composto orgânico mais produzido no mundo (o eteno é o primeiro), quanto por apresentar um alto valor agregado (SAUDT-BICKEL e KOROS, 2000). Seu principal consumo se dá na produção de polipropileno e outros compostos tais como: o cumeno, os oxo-álcoois, o óxido de propileno e outros, como mostra a Figura 1.1 (SRIDHAR e KHAN, 1999).

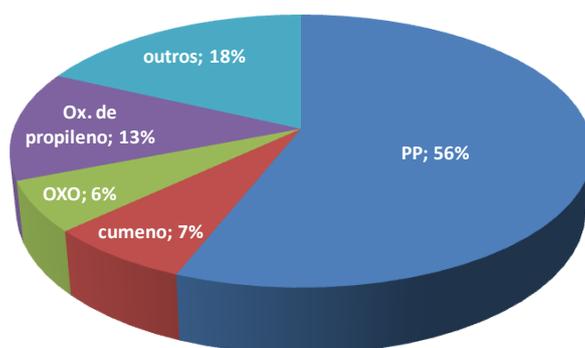


Figura 1.1. Distribuição do consumo de propeno em 2010 (HODGES, 2012)

Em virtude dessa demanda, estimou-se em 2012, que a capacidade mundial de produção de propeno foi de 22 milhões de toneladas entre 2007 e 2011, chegando a 35 milhões de toneladas entre 2012 e 2016; sendo o maior crescimento observado na China, como mostra a Figura 1.2. (HODGES, 2012).

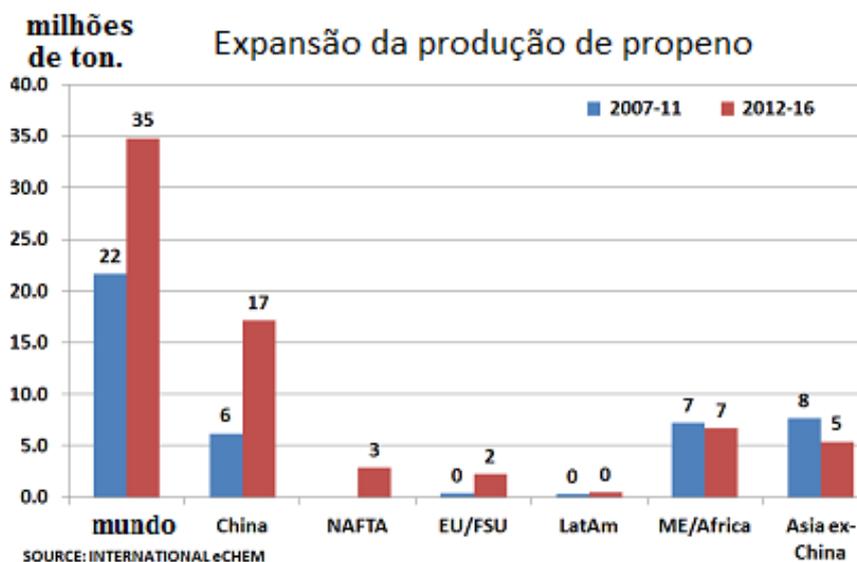


Figura 1.2. Produção mundial de propeno (HODGES, 2012).

Mais de 60% do propeno produzido no mundo é proveniente do craqueamento térmico da nafta, do óleo diesel ou dos condensados para produção de eteno. A corrente gasosa de propeno, recuperada desse craqueamento térmico, contém uma mistura de propano, propeno, etano, eteno entre outros gases que necessitam ser purificados. Dessa forma, o propeno é obtido a partir de dois processos sucessivos de separação. No primeiro, a fração de hidrocarbonetos contendo três átomos de carbono é separada dos demais componentes e no segundo processo, o propeno é separado do propano. Dependendo de sua utilização final, o propeno pode ser purificado para três graus diferentes de qualidade: grau de refinaria (>60%), grau de produtos químicos (> 92%) e grau polimérico (>99,5%). (HODGES, 2012).

Tradicionalmente, a separação propano/propeno é realizada por destilação criogênica em duas torres de destilação de pratos (150-200 pratos), em condições de elevada pressão (16-26 bar) e baixas temperaturas (183-233 K), operando com uma taxa de refluxo de 12 a 20. Este processo representa a maior parte do custo de capital e da energia da planta, sendo relatado pelo Departamento de Energia dos EUA, como a destilação simples mais intensiva em energia praticada comercialmente, com uma demanda estimada em  $1,2 \times 10^{14}$  BTU/ano (ELDRIGE, 1993; JARVELIN & FAIR, 1993). A dificuldade desta separação reside na baixa volatilidade relativa desse sistema, devido à proximidade de suas propriedades físico-químicas, como mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Algumas propriedades físico-químicas do propano e do propeno (RID *et al.*, 2001)

<b>Propriedades</b>	<b>Propano</b>	<b>Propeno</b>
Fórmula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Massa molar (Da)	44,09	42,08
Pressão de vapor (bar), 25°C	8,7	10,3
Temperatura crítica (K)	369,75	364,15
Pressão crítica (bar)	42,5	46,1
Fator de compressibilidade crítico	0,276	0,280

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dirigida para o desenvolvimento de novas tecnologias que resultem em menores custos fixos e operacionais da separação olefina/parafina. Nesse sentido, os processos de separação com membranas têm se destacado como uma das alternativas mais promissoras devido às suas muitas vantagens, como a simplicidade operacional, a economia de energia, o baixo custo de manutenção e a possibilidade de configuração modular (BAKER, 2004a). Todavia, a separação propano/propeno, por membranas poliméricas, esbarra na principal dificuldade encontrada nos processos convencionais de separação: a proximidade das propriedades físico-químicas desses dois gases. Isso limita a capacidade de seleção das membranas, seja por diferença de solubilidade e/ou por difusividade (KROL *et al.*, 2001).

Na tentativa de melhorar o desempenho dessas membranas poliméricas, algumas estratégias têm sido adotadas a fim de favorecer o transporte seletivo de propeno. Dentre essas, destaca-se a adição de agentes transportadores à matriz polimérica. Esses agentes podem estar fixados à matriz de uma membrana densa ou estar dissolvidos em uma solução preenchendo os poros da membrana. A melhoria da seletividade se dá em razão de uma reação de complexação reversível, que ocorre entre a dupla ligação do propeno e o agente transportador presente na membrana (MUHS, 1962; SAKAKI, 1973; HONG, 2014; ADACHI, 1998). O uso de agentes transportadores tem alto potencial para elevar tanto o fluxo de permeado de propeno quanto a sua seletividade. Essas membranas são denominadas Membranas de Transporte Facilitado (MTF) e os agentes transportadores mais utilizados para a separação propeno/propano são os metais

de transição, principalmente a prata (PINNAU, 2001; KIM, 2004c; MERKEL, 2003; KIM, 2003; KANG, 2002; POLLO, 2008, 2012; DUARTE, 2003; HABERT, 2010).

Como exemplo, destaca-se o trabalho realizado por KIM e colaboradores (2002b) na separação propeno/propano usando uma membrana de polivinilpirrolidona contendo 50% de íons prata como agente transportador. Nessa membrana, a adição do agente transportador aumentou expressivamente a permeabilidade do propeno de 0,032 GPU para 32 GPU e a seletividade passou de 1 para 7200.

Embora consideráveis avanços tenham sido obtidos na separação propeno/propano por MTFs, ainda existem dois fatores que limitam a sua aplicação tecnológica na indústria de separação de gases. O primeiro é a indesejável redução dos íons prata a prata metálica, decorrente da sua propensão à reações de fotodecomposição, causando a perda de estabilidade mecânica da membrana, tornando-a quebradiça e, por conseguinte, a sua seletividade é reduzida drasticamente (JOSE, *et al.*, 2001; KIM *et al.*, 2005; SHUJAHADDEEN *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2015; KANG *et al.*, 2007). Para contornar esse problema, nos últimos anos, muitos pesquisadores têm usado partículas de prata já reduzida, como agentes transportadores, juntamente com aceptores de elétrons, como a p-benzoquinona, para induzir cargas parciais positivas nessas partículas, a fim de melhorar a interação olefina- prata (KANG *et al.*, 2008; CHAE *et al.*, 2011; KANG, 2010). Além disso, observa-se também o uso de polivinilpirrolidona como agente surfactante, que reduz a aglomeração das partículas de prata (ZHANG *et al.*, 1996, 2004, 2006; KANG & KANG, 2011; CHAE *et al.*, 2014).

O segundo fator limitante que restringe a aplicação tecnológica das MTFs está relacionado ao efeito de plastificação da membrana, causado pela sua elevada interação com as moléculas de gás. O efeito de plastificação é caracterizado por um aumento da mobilidade segmental do polímero e do seu volume livre. As consequências desse fenômeno são melhor observadas, na prática, quando se realizam estudos de permeação com misturas poliméricas, em que se verifica um aumento da permeabilidade de todos os componentes da mistura a ser separada; e como consequência, observa-se uma redução da seletividade. O mecanismo de transporte clássico da sorção-difusão permite explicar estes efeitos em função de variações nessas duas etapas básicas. (VISSER &

WESSLING, 2008; STAUDT-BICKEL & KOROS, 2000; KROL *et al.*, 2001; ESMAEILI, *et al.*, 2013).

No contexto mundial, após ampla investigação da literatura a respeito da separação propeno/propano por membranas, percebe-se que para viabilizar melhores seletividade e permeabilidade, a maior parte dos trabalhos nessa área volta-se para novos polímeros, aditivos ou metodologias, visando neste último caso estruturas e morfologias mais eficientes. Diante de uma gama enorme de novos materiais, equipamentos e técnicas de caracterização cada vez mais acuradas, nota-se que muitos trabalhos experimentais, voltados para essa área, concentram-se em duas linhas: caracterização das novas membranas sintetizadas e medida da permeabilidade e seletividade, que na maioria dos trabalhos ignora a mistura de gases. E, uma vez observado um desempenho insatisfatório, testam-se novas membranas.

Um aspecto positivo dessa abordagem é, no entanto, a ampliação do conhecimento e a abertura de um leque de novas rotas de síntese de membranas e novos materiais. No entanto, a melhoria do desempenho da separação propeno/propano por membranas de transporte facilitado, por vezes relacionado ao efeito da plastificação da membrana, pressupõe-se um estudo fundamental dos processos de sorção e de difusão desses gases, principalmente no que diz respeito à mistura de gases. Pois, a maioria dos processos industriais de separação por membranas tratam de sistemas multicomponentes, com pelo menos dois componentes gasosos. Nesses sistemas pode ocorrer interação entre estes componentes e também com a membrana polimérica, alterando o comportamento observado com os componentes puros.

No Laboratório de Processos de Separação com Membrana e Polímero (PAM), da COPPE/UFRJ, o estudo da separação de hidrocarbonetos leves por membranas foi pioneiro no Brasil. Essa linha de pesquisa se iniciou na década de 60, com estudos de permeação, difusão e sorção de gases, como o propano e o propeno em polietileno e sendo posteriormente estendido para outros polímeros (SANTOS, 1966; LEITÃO, 1967; PINTO, 1968; MAGALHÃES, 1970; CORREA, 1970; THURY, 1970). Esses estudos buscaram compreender os mecanismos de transporte de gases, como o propano e o propeno, em diferentes condições de temperatura e pressão, e a influência das modificações estruturais da membrana durante o processo de permeação. Um dos

objetivos que já se pretendia naquela época era a realização de um estudo fundamental das etapas de sorção e difusão dos gases em mistura, o qual traria respostas acerca da viabilidade de sua aplicação.

Na última década, o laboratório retomou essa linha de pesquisa com o trabalho de DUARTE (2003), que estudou a viabilidade desta separação, agora por membranas de transporte facilitado. Neste trabalho, utilizando o poliuretano como matriz polimérica, avaliou-se uma série de sais de metais de transição, com o objetivo de encontrar aquele que apresentasse as características mais adequadas para atuar como agente transportador na referida separação. Desse estudo, concluiu-se, dentre outros pontos, que o sal triflato de prata ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ) era bastante eficiente. No entanto, a redução dos íons prata acabava causando a gradativa perda da eficiência na separação. Para contornar esse problema, foi adotada uma nova abordagem, explorando as propriedades de nanopartículas de prata dispersas em poliuretano (PUAg) para a separação propeno/propano. Desenvolvendo-se uma metodologia específica de síntese, na qual não é necessária a utilização de agentes aceptores de elétrons, ou surfactantes, para evitar a aglomeração das nanopartículas (POLLO, 2008). Essas membranas superaram o desafio de se produzir MTF com estabilidade mecânica por longos períodos de uso, além de apresentarem elevada seletividade ideal e permeabilidade ao propeno puro. Todavia, já nesses estudos de permeação com gases puros, observou-se um aumento da permeabilidade do propeno com o aumento da pressão na alimentação, o que caracteriza a ocorrência da plastificação da membrana.

## **1.1 OBJETIVO GERAL DESTA TESE**

O propósito geral desta tese remonta aos primeiros trabalhos desenvolvidos no laboratório, que buscavam respostas para perguntas do tipo:

- (A) Qual a contribuição da sorção e da difusão na separação propeno/propano?
- (B) Como as condições operacionais podem afetar o desempenho dessas membranas?
- (C) Qual a influência do agente transportador na sorção e na difusão do propeno e do propano em membrana de PUAg? E qual é o seu papel diante do problema da plastificação?

(D) Por que e sob quais condições ocorre a plastificação? Ou ainda, quais condições operacionais poderiam levar a melhores seletividade e permeabilidade nestas membranas?

(E) Na separação da mistura propeno/propano, como esses dois componentes gasosos interagem entre si e também com a membrana polimérica?

Desse modo, o escopo geral deste trabalho é realizar um estudo da sorção, verificando como essa etapa influencia no transporte dos gases propano e propeno em membrana de transporte facilitado de PUAg.

Como objetivos específicos pretendem-se:

(A) Projetar, construir e testar um equipamento que permita medir as propriedades de sorção de misturas propano/propeno.

(B) Estudar o comportamento dos gases puros em membranas de PUAg (efeito da pressão, temperatura e da presença de nanopartículas de Ag).

(C) Idem, para a mistura destes gases.

(D) Interpretar teoricamente os resultados a fim de predizer as melhores condições de separação propano/propeno.

## **1.2 ESTRATÉGIA E ORGANIZAÇÃO DESTA TESE**

A fim de embasar todas as etapas que se seguiram para alcançar os objetivos desta tese realizou-se, no Capítulo 2, uma revisão bibliográfica, a qual está dividida em três partes: a primeira apresenta os fundamentos dos processos de separação por membranas densas; a segunda parte traz uma revisão das principais técnicas experimentais e metodologias usadas nas medidas de sorção, difusão e permeação de gases em membranas, que é essencial para fundamentar a concepção e operação da nova unidade de medida da sorção de gases em mistura, que foi montada; e na terceira e última parte, realizou-se uma investigação do estado da arte da separação propeno/propano por membrana de transporte facilitado, contendo prata como agente transportador.

O Capítulo 3 relata as condições que levaram ao projeto, dimensionamento, construção e validação de um novo sistema de medidas de sorção de misturas, usado para alcançar os objetivos que se colocaram principalmente no que tange à medida da sorção de mistura propeno/propano. Do ponto de vista operacional, houve a preocupação em se construir uma unidade objetivando a melhoria da precisão dos dados coletados. Para isso, essa unidade apresenta duas características que a distingue das células de sorção apresentadas na literatura (SANDERS & KOROS, 1983; SANDERS *et al.*, 1984). A primeira é um sifão térmico que pode ser acionado para promover a circulação dos gases dentro do sistema de medida, devido à diferença de temperatura, garantindo a homogeneidade da mistura de gases; e a segunda característica é a capacidade de se coletar amostras dos gases, sem causar perturbação da condição de equilíbrio da membrana com a mistura dos gases, o que minimiza os erros na medida da solubilidade.

O Capítulo 4 trata do estudo da sorção e da difusão de propeno e propano em membranas de PUAg e PU. Inicialmente, fez-se um estudo da sorção dos gases puros nessas duas membranas, em diferentes condições de pressão e temperatura; e, posteriormente foi realizado um estudo da difusão dos gases propeno e propano, também puros. Cabe destacar que parte dos resultados obtidos neste capítulo foi submetido e publicado na revista *Journal of Applied Polymer Science* (REZENDE, 2015).

No Capítulo 5, com o uso do aparato de sorção de mistura de gases projetado, fez-se o estudo da sorção da mistura propeno/propano, em duas composições diferentes, nas membranas de PUAg e PU.

Finalizando este trabalho, no Capítulo 6, são mostradas as conclusões extraídas desse trabalho, apresentando uma perspectiva acerca das potencialidades e limitações dos resultados obtidos por esta tese, bem como algumas sugestões para possíveis desdobramentos deste trabalho.

# Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

## 2.1 INTRODUÇÃO

A primeira parte deste capítulo aborda os fundamentos teóricos do processo de separação de gases por membranas poliméricas densas, destacando os fatores que afetam o transporte e os principais modelos usados na compreensão do comportamento da sorção e da difusão de gases em membranas poliméricas.

Na segunda parte, realizou-se uma revisão bibliográfica sobre as principais técnicas experimentais utilizadas no estudo da sorção, da difusão e da permeação de gases em membranas.

Para finalizar, fez-se uma descrição dos fundamentos da separação de gases por membranas de transporte facilitado, apresentando o estado da arte na separação propano/propeno, com ênfase em membrana de transporte facilitado contendo prata como agente transportador.

## 2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os PSM deixaram de ser uma curiosidade científica no final da década de 50, com duas descobertas principais. Em 1959, Reid e Breton relataram que membranas homogêneas de acetato e celulose, quando utilizadas nas condições de osmose inversa (OI) apresentaram retenção salina elevada. Em seguida, Loeb e Sourirajan (1960-1962) aperfeiçoaram uma técnica para preparo da membrana, que mais tarde se chamaria de técnica de inversão de fase por imersão-precipitação.

A partir da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação como: destilação, filtração, absorção, centrifugação e extração por solvente, chega ao mercado outra classe de processos que utiliza membranas sintéticas como barreira seletiva, denominados processos de separação por membranas (PSM) (HABERT *et al.*, 2006).

"De uma maneira geral, uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases" (HABERT *et al.* 2006).

Nos processos de separação com membranas, o fluido que permeia através da membrana é denominado permeado e a fração da alimentação do processo que é retida é denominada concentrado, Figura 2.1. Sob a ação de uma força motriz, a separação é alcançada devido à propriedade da membrana em transportar preferencialmente um dos componentes da mistura alimentada.

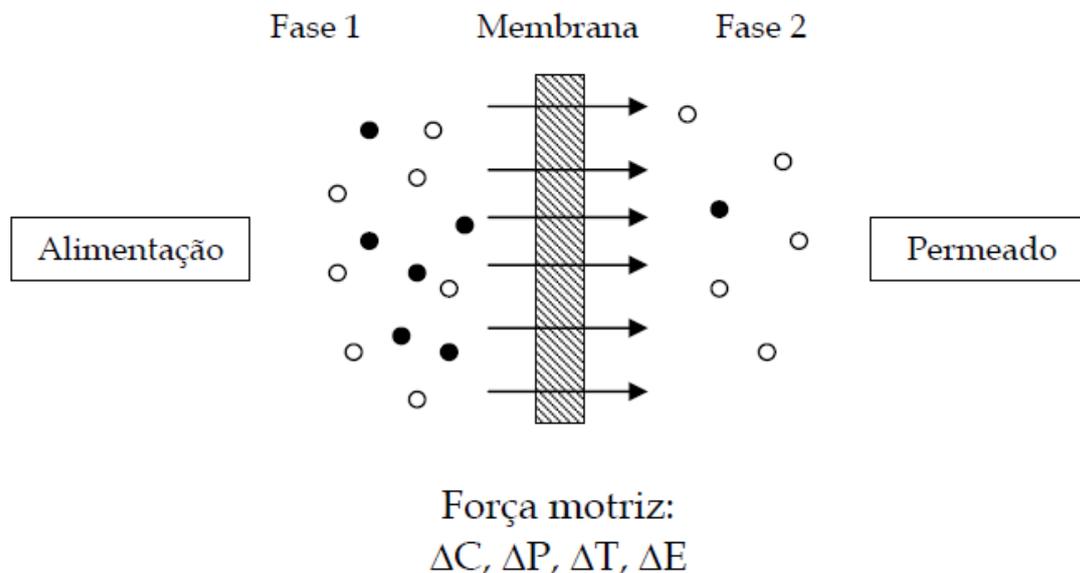


Figura 2.1. Ilustração do processo de separação usando membranas (adaptado de MULDER, 2000).

Os processos de separação através de membranas podem ser classificados de acordo com a força motriz usada para promover a permeação. A osmose inversa, a ultrafiltração, a microfiltração e a nanofiltração têm como força motriz a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado. A diálise utiliza o gradiente de concentração como força motriz, a pervaporação e a separação de gases utilizam a diferença de pressão parcial do componente de interesse entre a alimentação e o permeado; e a eletrodialise apresenta como força motriz a diferença de potencial elétrico. (STRATHMANN, 2001).

O desempenho do processo de separação por membranas é medido pelo par fluxo/seletividade. A seletividade pode ser expressa pela extensão da retenção ( $R$ ) de um componente ou por meio do fator de separação ( $\alpha$ ). Para soluções diluídas onde o soluto é parcialmente retido enquanto o solvente passa através da membrana, o desempenho é expresso em termos do coeficiente de rejeição ( $R$ ), definido pela Eq. 2.1.

$$R = \frac{C_a - C_p}{C_a} \quad \text{Eq. 2.1}$$

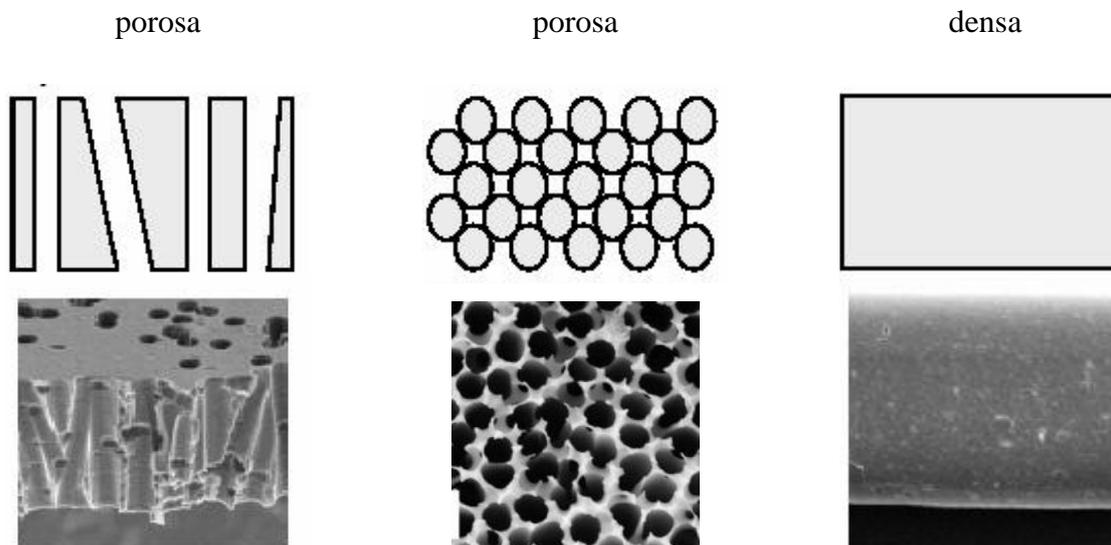
onde  $C_a$  é a concentração de soluto na alimentação e  $C_p$  é a concentração de soluto no permeado. O valor de  $R$  varia entre 100% referente à completa retenção de soluto, e 0% quando o soluto e o solvente passam indiscriminadamente através da membrana.

A seletividade para mistura de gases e vapores é normalmente expressa em termos do fator de separação ( $\alpha$ ) que é a medida da razão entre a composição dos componentes de interesse no permeado ( $y_a/y_b$ ) e na alimentação ( $x_a/x_b$ ), como mostra a equação abaixo.

$$\alpha = \frac{y_a/y_b}{x_a/x_b} \quad \text{Eq. 2.2}$$

As membranas também podem ser classificadas como densas e porosas; ou de acordo com sua morfologia, como isotrópica ou anisotrópica, como mostra a Figura 2.2.

### Membranas isotrópicas (simétricas)



### Membranas anisotrópicas (assimétricas)

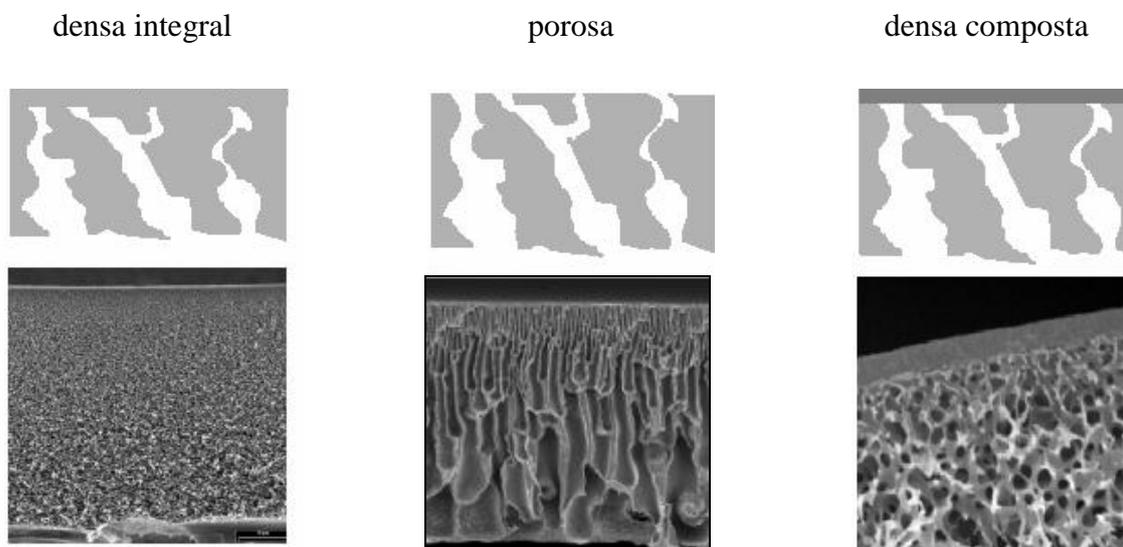


Figura 2.2 Principais morfologias das membrana (adaptado de HABERT *et al.*, 2006)

As membranas isotrópicas apresentam a mesma característica morfológica ao longo de sua seção transversal. As membranas anisotrópicas apresentam uma região superior muito fina ( $\approx 1\mu\text{m}$ ), mais impermeável (com poros ou não), chamada pele, que é suportada por uma estrutura porosa (mais permeável). Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, essa membrana é do tipo anisotrópica integral, e quando são de materiais diferentes, é denominada de anisotrópica composta.

#### 2.2.1 Separação de gases por membranas

No processo de separação de gases por membranas poliméricas, observa-se o uso tanto de membranas densas quanto porosas. Neste segundo caso, os tamanhos de poros são da ordem de 5 a 20 Å, onde os gases podem ser separados por tamanho, pelos mecanismos de peneira molecular; ou por difusão de Knudsen, em que os poros das membranas ( $< 0,1\mu\text{m}$ ) têm um diâmetro equivalente menor que o livre percurso médio da molécula de gás que se difunde. Em membranas com poros maiores (de 0,1 a 10 $\mu\text{m}$ ), o fluxo de gás permeado é convectivo e não ocorre a separação dos gases. Embora o uso de membranas porosas seja de grande interesse em várias aplicações, a maioria das plantas industriais de separação de gases utiliza membranas densas. O mecanismo mais

aceito para descrever o transporte de gases através de membranas poliméricas densas é o mecanismo clássico de sorção-difusão. (BAKER, 2004b).

A Tabela 2.1 mostra a evolução cronológica do desenvolvimento da tecnologia de separação de gases por membranas poliméricas. Thomas Graham propôs a primeira descrição do modelo de sorção-difusão em 1866. O final do século XIX e o início do século XX não testemunharam grandes avanços no processo de separação de gases. Entre os anos de 1940 a 1950, os pesquisadores: BARRER, VAN AMERONGEN, MEARES e outros, retomaram as bases da teoria moderna da permeação de gases, incorporando avanços na ciência de polímeros. O modelo de sorção-difusão para a permeação de gás, desenvolvido por Graham, continuou sendo o modelo mais aceito para o transporte de gases através das membranas. No entanto, apesar da disponibilidade de materiais poliméricos de interesse nesta época, a tecnologia de fabricação da membrana não foi suficiente para tornar os sistemas de membrana úteis para a separação de gases de forma comercial. (BAKER, 2004b)

Uma empresa que se tornou pioneira na separação de hidrogênio usando membranas foi a Monsanto, que produziu, em 1980, a primeira membrana comercial do tipo fibra oca (o módulo *Prism*®). Entre 1984 e 1990, outras empresas como *Cynara*, *Separex* e a *Grace Membrane Systems* produziram membranas para a remoção de CO<sub>2</sub> de gás natural (módulo tipo espiral). Esta aplicação, embora prejudicada pelos baixos preços do gás natural em 1990, teve grande crescimento ao longo dos anos. Nesta mesma época, a empresa Dow lançou a *Generon*®, a primeira membrana comercial para a separação de nitrogênio do ar. Esta aplicação das membranas se expandiu rapidamente, e acredita-se que corresponda a mais da metade do mercado de membranas de separação de gases. A separação de gases por membrana tem sido usada também, em pequena escala, em muitas outras aplicações, desde a desidratação do ar e gás natural, até remoção de vapores orgânicos de correntes de ar e nitrogênio. (BAKER, 2004b)

Iniciativas mais recentes, como a separação de gases por membranas de transporte facilitado têm se tornado alternativa para gases considerados de difícil separação, como o propano e o propeno. A maior parte dos trabalhos nessa área se

iniciou na década de 80, no entanto os pesquisadores ainda enfrentam grandes desafios para a compreensão e o domínio desta tecnologia.

Tabela 2.1 Resumo do desenvolvimento da tecnologia de separação de gases por membranas. (BAKER, 2004b)

1866	Thomas Graham realizou a primeira descrição do modelo sorção-difusão
1940-1950	Barrer, van Amerongen, Stern, Meares realizaram experimentos de permeação de gases
1961	Loeb e Sourirajan: primeira membrana anisotrópica
1980	Monsanto produziu a membrana comercial de separação de hidrogênio, fibra oca, Prism®.
1982	Dow lançou a Generon®, membrana comercial para a separação de nitrogênio do ar
1984 -1990	Cynara, Separex e Grace Membrane Systems produziram membranas para a remoção de CO <sub>2</sub> do gás natural
1987	Uso de materiais avançados para a separação N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> por empresas como a Ube, DuPont, Dow
1996	Primeira planta de separação de propeno/N <sub>2</sub> instalada
Até 2004	Aproximadamente 10.000 sistemas de separação de nitrogênio já haviam sido instalados no mundo.

## 2.2.2 Teoria do transporte de gases através de membranas

O estudo da permeação de gases conduzido por Thomas Graham se iniciou em 1829, ao se observar a perda de volume, ao longo do tempo, em uma bexiga inflada com CO<sub>2</sub>. Em 1866, Graham postulou que a permeação de gases através de filmes naturais ou de borracha natural envolve duas etapas principais: o processo de dissolução da molécula de gás na matriz polimérica e o transporte (difusão) dessa espécie dissolvida através da membrana, compondo assim o conhecido mecanismo de sorção-difusão (CRANK & PARK 1968). A Figura 2.3 ilustra todas as etapas envolvidas no mecanismo de sorção-difusão acoplado ao transporte nas fases fluidas adjacentes à membrana segundo a teoria do filme, num caso hipotético de uma mistura de 2 componentes sendo fracionada. Sob ação de uma força motriz como a diferença de pressão entre os lados da membrana, seletiva a um dos componentes. Primeiro ocorre a difusão dos gases, no lado da alimentação (lado de maior pressão parcial) através da camada limite gerada pela seletividade da membrana (1); depois, ocorre a dissolução

das moléculas do gás no polímero (2); em seguida, tem-se a difusão das moléculas de gás através da matriz polimérica, no sentido da maior para a menor pressão parcial de gás (3). Logo depois, ocorre a dessorção do gás no lado do permeado (4); e finalmente, tem-se a difusão através da camada limite no lado do permeado (5). Cabe ressaltar que, para o transporte de gases, há vários casos em que as camadas limite tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado (etapas 1 e 5) geralmente são de pequena influência e a resistência associada às mesmas podem ser desconsideradas (CRANK & PARK 1968)

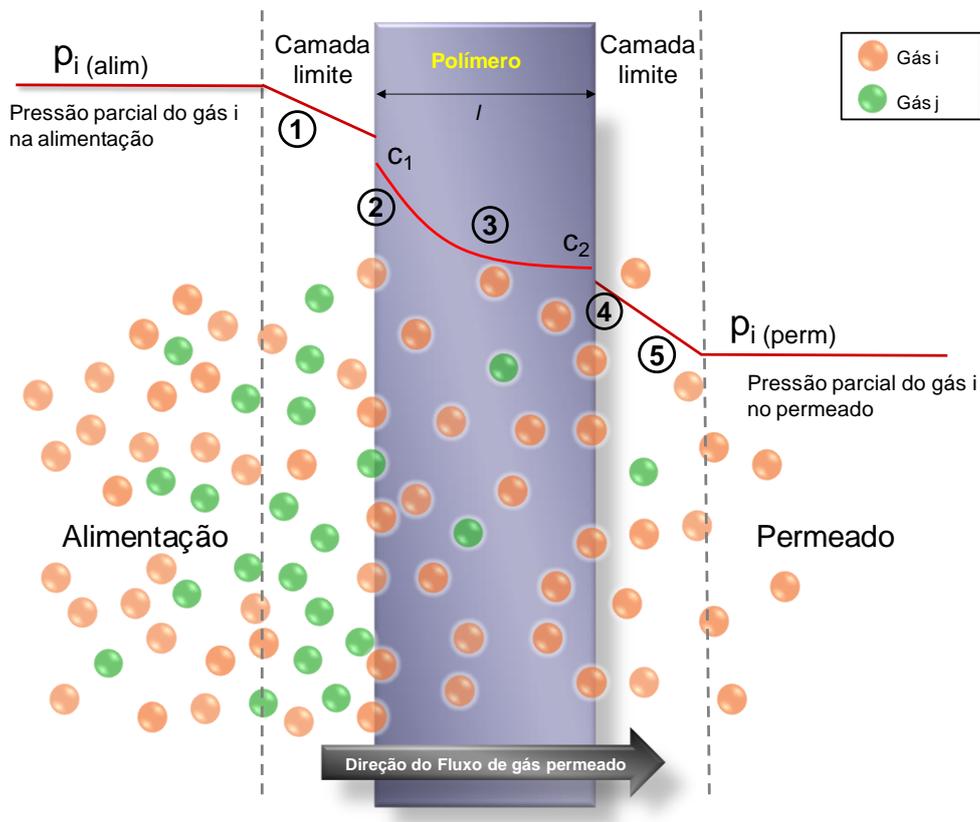


Figura 2.3 Representação esquemática da permeação de uma mistura binária de gases através de uma membrana polimérica, de acordo com o mecanismo de sorção-difusão.

A etapa de sorção, de natureza termodinâmica, é decorrente da dissolução da molécula permeante na matriz polimérica. A dissolução compreende a adsorção e a absorção do componente no polímero (CRANK & PARK, 1968; NAYLOR *et al.*, 1989). A adsorção é um fenômeno superficial em que, no contexto da separação por membranas, as moléculas de gás interagem somente com as regiões da superfície da membrana e, dependendo da magnitude dessa interação, a adsorção pode ser

considerada física (fisorção) ou química. A adsorção física é aquela resultante de forças de atração, como as de van der Waals. Já a adsorção química, envolve forças de interação com energias comparáveis àquelas para formação de ligações químicas (KELLER, 2005). Já no processo de absorção, ocorre a mistura entre o gás e o polímero, mesmo em baixas concentrações de penetrante (KELLER, 2005). No equilíbrio, a concentração local ( $C$ ) do gás dissolvido no polímero pode ser relacionada com a pressão ( $p$ ) do gás por uma equação do tipo:

$$C = S(C)p \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde  $S(C)$  é o coeficiente de solubilidade,  $C$  é a concentração do componente na fase membrana e  $p$  é a pressão do componente na fase gás adjacente à superfície da membrana. Este coeficiente  $S$  depende da interação entre o polímero e o gás, bem como da condensabilidade do gás. Em processos a baixas pressões, pode-se utilizar o modelo da lei de Henry (Eq. 2.4) para descrever a relação entre as fases gás e membrana (HENRY, 1803; STANNETT, 1968).

$$C = k_D p \quad \text{Eq. 2.4}$$

onde  $k_D$  é uma constante de equilíbrio (de Henry) que expressa um coeficiente de partição das moléculas de gás entre a fase polímero e a fase gás, quando esta não depende da concentração de gás dissolvido na membrana. Sua unidade é usualmente dada em  $\text{cm}^3_{\text{gás}}(\text{CNTP}) \text{cm}^{-3}_{\text{pol}} \text{bar}^{-1}$ .

A difusão, etapa cinética, é um processo pelo qual uma pequena molécula (líquido, vapor ou gás) é transportada através de um sistema, sob um determinado gradiente (força motriz) em movimentos moleculares aleatórios. Este transporte ocorre da região de maior potencial químico para a região de menor potencial químico do componente permeante. Deste modo, o coeficiente de difusão  $D$  é um parâmetro cinético que reflete a mobilidade do componente através da membrana polimérica. As leis de Fick têm sido usadas extensivamente como primeira abordagem para descrever este transporte difusivo em membranas. A primeira lei de Fick é matematicamente expressa pela Eq. 2.5 (FICK, 1855 a, b).

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Eq. 2.5}$$

onde  $J_x$  é o fluxo difusivo de permeante na direção  $x$ ;  $D$  é o coeficiente de difusão e  $dC/dx$  é o gradiente de concentração do gás permeante. No estado transiente, a concentração do penetrante é uma função da posição e do tempo. A segunda lei de Fick descreve este estado para uma difusão unidimensional, Eq. 2.6.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Cabe ressaltar que o coeficiente de difusão  $D$  na lei de Fick é aplicado a sistemas no qual o volume específico dos componentes é independente da pressão e da composição do sistema.

#### 2.2.2.1 Modelo de Sorção-Difusão

No final de 1870, Stefan e Exner demonstraram que a permeação de um gás através de uma bolha de sabão era proporcional ao produto do coeficiente de solubilidade ( $S$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ). Baseado nos resultados de Stefan e Exner, von Wroblewski obteve uma solução quantitativa para o modelo de sorção-difusão de Graham.

Para definir este modelo, adotaram-se algumas considerações. Na primeira, admite-se o equilíbrio na interface entre a membrana e a fase gasosa, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado. Na segunda, a pressão aplicada em uma membrana densa é considerada constante ao longo de toda a sua espessura, sendo o gradiente de potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração. A descrição completa da obtenção do modelo de sorção-difusão pode ser encontrada no Anexo A.

Considerando que o transporte de gases através da membrana está em regime estacionário, e que os coeficientes de sorção e difusão são independentes da

concentração, von Wromblewski obteve uma expressão para o fluxo de gás permeado através da membrana a partir das Eq. 2.4 e Eq. 2.5.

$$J_i = \frac{D_i k_{Di}^G (p_{io} - p_{il})}{l} \quad \text{Eq. 2.7}$$

onde  $p_{io}$  é a pressão parcial do componente  $i$  no lado na alimentação e  $p_{il}$  é a pressão parcial de permeado no lado do permeado;  $l$  é a espessura da membrana e o produto  $D_i k_{Di}^G$  é o coeficiente de permeabilidade  $P_i$ . Dessa forma, o fluxo de gás permeado através da membrana é escrito como:

$$J_i = \frac{P_i^G (p_{io} - p_{il})}{l}$$

ou

Eq. 2.8

$$P_i^G = \frac{J_i}{(p_{io} - p_{il})/l}$$

Sendo a permeabilidade expressa pela Eq 2.9, ou pela equação 2.10 em condições em que a solubilidade e o coeficiente de difusão independem da concentração do gás na membrana, isto é, onde são válidas a lei de Henry e Fick respectivamente.

$$P_i^G = \frac{\gamma_i^G D_i m_i \rho_m}{\gamma_{i(m)} P_{isat}} \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$P_i^G = D_i k_D \quad \text{Eq. 2.10}$$

onde  $\gamma_i^G$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase gás,  $\rho_m$  é a densidade molar da membrana,  $m_i$  é a massa molar do componente  $i$  (g/g mol),  $\gamma_{i(m)}$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase membrana,  $P_{isat}$  é a pressão de saturação do gás  $i$ .

Apesar de não ser comumente usada para expressar a permeabilidade do gás na membrana, a Eq. 2.9 demonstra que elevados coeficientes de permeabilidade podem ser

obtidos para compostos com as seguintes propriedades: elevado coeficiente de difusão ( $D_i$ ), fácil condensabilidade (elevado  $\gamma_i^G$  e baixa  $P_{isat}$ ) e alta afinidade do gás pelo material da membrana (pequeno  $\gamma_{i(m)}$ ). De maneira geral, o aumento da massa molar dos permeantes ocasiona uma diminuição tanto no valor de  $p_{isat}$ , quanto no valor de  $D_i$ , criando um efeito competitivo no coeficiente de permeabilidade. (BAKER, 2004b).

A permeabilidade é usualmente expressa em Barrer e, em membranas assimétricas, é usualmente expressa por unidade de espessura, ou permeância em GPU:

$$1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

$$1\text{GPU} = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

O fator de separação,  $\alpha$ , (Eq. 2.2) pode ser escrito em termos de permeabilidade quando se avalia a permeabilidade dos componentes puros separadamente e neste caso este fator é conhecido como seletividade ideal que é expressa como a razão entre as permeabilidades dos componentes permeantes, Eq. 2.11.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Eq. 2.11}$$

Este fator de separação pode ser dividido em duas contribuições: a seletividade devido à difusão, que reflete a diferença de mobilidade dos gases na membrana e a seletividade devido à sorção, que reflete a condensabilidade relativa dos dois gases ou a afinidade entre os componentes e a membrana.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \left[ \frac{K_A}{K_B} \right] \quad \text{Eq. 2.12}$$

Em todos os polímeros, o coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho da molécula, de modo que a seletividade devido à mobilidade favorece moléculas menores. No entanto, a solubilidade de gases e vapores aumenta com o

aumento do tamanho da molécula de gás, favorecendo, portanto a passagem de moléculas mais condensáveis.

Da discussão acima, conclui-se que a seletividade (ideal ou real) da membrana depende de um balanço entre essas duas contribuições: a mobilidade dos componentes gasosos entre as cadeias poliméricas e a afinidade entre a membrana e os gases. Este balanço depende de uma série de fatores, dentre eles a natureza do polímero e as condições de operação T, P e a composição da mistura gasosa (SCHLOTTER, 1992). A próxima seção será dedicada a discutir alguns desses fatores.

#### *2.2.2.2 Fatores que afetam as propriedades de transporte de gases em membranas*

A permeação de gases em membranas poliméricas é fortemente dependente da mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Essa mobilidade é afetada por fatores como: o grau de insaturações, a presença ou não de ligações cruzadas; o grau de cristalinidade, a natureza dos substituintes e a temperatura do sistema. Em resumo, esta mobilidade molecular depende da presença de espaços vazios na matriz polimérica, do tamanho e distribuição desse volume livre, bem como do modo como essas regiões se redistribuem sob a ação de um componente permeante (MARTINEZ PRATA *et al.*, 2010). A temperatura de transição vítrea do polímero reflete em boa parte os fatores acima mencionados e tem uma profunda influência nas propriedades de transporte.

Polímeros com baixa temperatura de transição vítrea (polímeros elastoméricos) apresentam maior mobilidade segmental e tempos de relaxação pequenos, atingindo mais rapidamente um novo estado de equilíbrio. Por conta destes fatores, a difusão de gases através de polímeros desta natureza é mais elevada. Em polímeros vítreos, as cadeias estão mais rígidas, apresentam tempos de relaxação mais longos, podendo ser considerados polímeros em estado de não equilíbrio, apresentando excesso de volume livre, como mostra a Figura 2.4 (GEORGE & THOMAS, 2001).

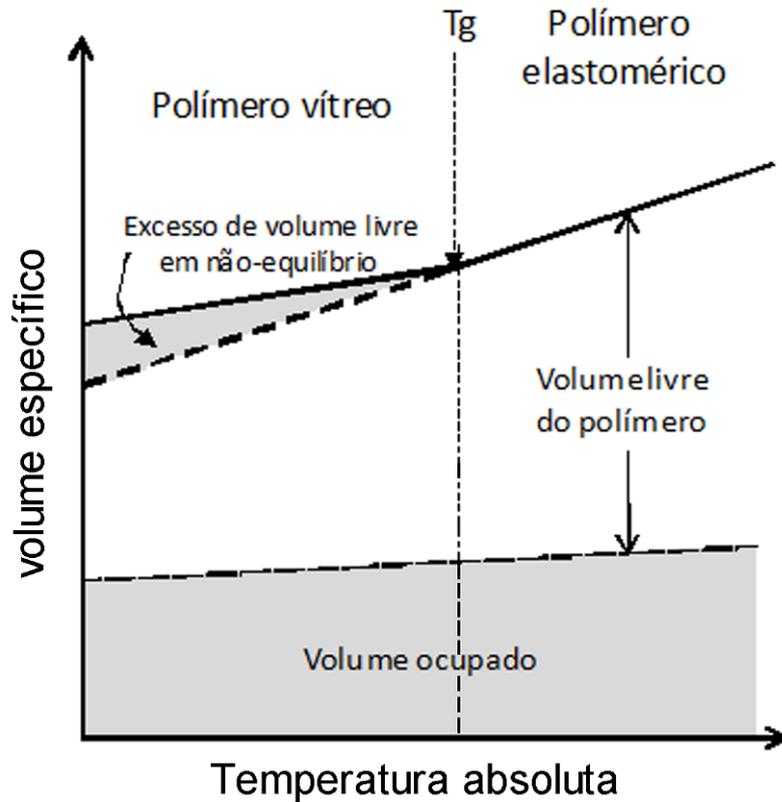


Figura 2.4 Representação esquemática dos estados de agregação de um material polimérico, no estado sólido (adaptado de YOSHIMIZU *et al.*, 2012)

Essa diferença de agregação das cadeias de um mesmo polímero, função da temperatura de uso, pode ser observada no coeficiente de difusão na Figura 2.5. Essa figura mostra a variação do coeficiente de difusão  $D_0$  do benzeno em polímeros de diferentes temperaturas de transição vítrea. Observa-se que materiais com baixa temperatura de transição vítrea, como os elastômeros de borracha natural (NR), o cis polibutadieno PBD e o silicone, apresentam elevado coeficiente de difusão, diferentemente dos polímeros vítreos, como os polietilacrilatos PEA e os polimetilacrilatos PMA, que apresentam menor mobilidade segmental e, conseqüentemente menor coeficiente de difusão (BROW & PARK, 1970).

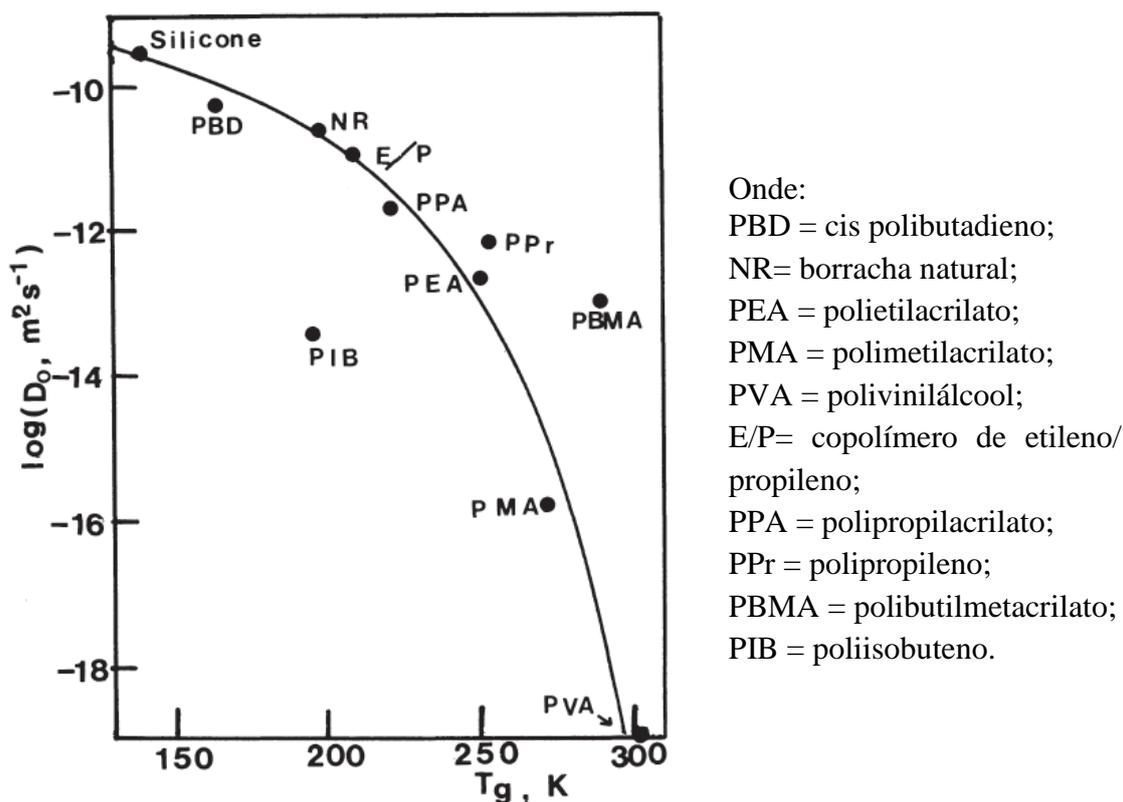


Figura 2.5. Coeficiente de difusão do benzeno a 25 °C em materiais com diferentes temperaturas de transição vítrea. Onde (BROW & PARK, 1970).

Diversos modelos têm sido propostos para descrever o processo de difusão em materiais poliméricos. De forma mais ampla, esses modelos podem ser divididos como moleculares e baseados na teoria do volume livre (HABERT *et al.*, 2006). Os modelos moleculares consideram que o processo difusivo é dependente das forças de interação entre o polímero e o componente penetrante. Dentre esses, destacam-se os modelos de BARRER (1937) e MEARS (1954), que consideram que a difusão depende da energia de ativação necessária para vencer as forças coesivas e separar os segmentos de cadeias, permitindo que as moléculas dos permeante se desloquem através das moléculas de polímero. Já os modelos de volume livre são baseados na teoria de COHEN e TURNBULL (1959), os quais afirmam que a difusão resulta da redistribuição de espaços devido a flutuações aleatórias na densidade local do polímero, fazendo com que haja espaço suficiente para permitir o deslocamento do penetrante. Além desses destaca-se o modelo de Fujita, concebido primariamente para polímeros elastoméricos, e o modelo de Vrentas e Duda que, estendendo o de Fujita descreve a difusão em polímeros nos estado vítreo e elastomérico. (FUJITA, 1961; VRENTAS *et al.*, 1985).

A solubilidade de gases em polímeros elastoméricos é, em muitos casos, descrita pelo modelo de lei de Henry (Eq. 2.4). Este modelo é válido para a sorção de gases de baixa massa molar e pressão de operação reduzida, quando ocorrem fracas interações específicas do gás dissolvido com a membrana polimérica. Este é o caso da sorção de  $O_2$ ,  $N_2$  e  $H_2$  em Polidimetilsiloxano (PDMS) a  $35^\circ C$  para uma ampla faixa de pressão de equilíbrio, como mostra a Figura 2.6 (MERKEL *et al.*, 2000). Para esses casos, tem-se um coeficiente de solubilidade constante ( $k_D$ ) em toda a faixa de concentração de gás solubilizado no polímero.

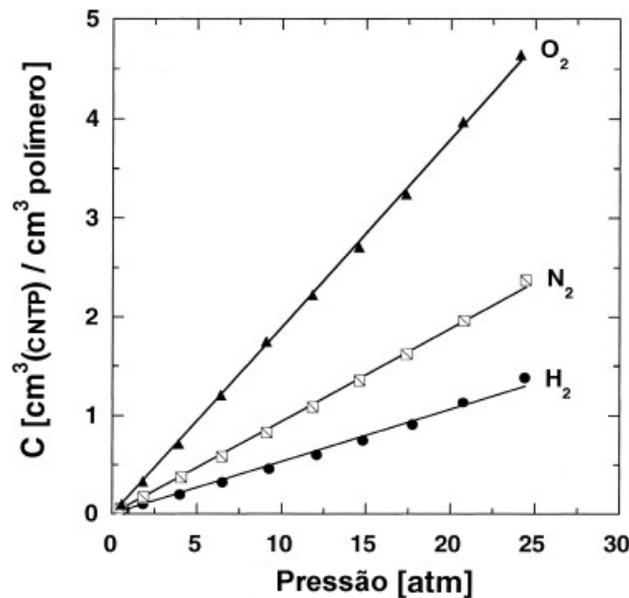


Figura 2.6. Isotermas de sorção para  $O_2$ ,  $N_2$  e  $H_2$  em PDMS a  $35^\circ C$ . (adaptado de MERKEL *et al.*, 2000)

Desvios do modelo de Henry são observados quando ocorre uma expansão volumétrica expressiva da matriz polimérica devido à presença do penetrante, descrito como fenômeno da plastificação (FAVRE *et al.*, 1993; KAMIYA *et al.*, 1997; MERKEL *et al.*, 2000; SADRZADEH *et al.*, 2010). Nesse caso, o coeficiente de solubilidade passa a ser uma função da concentração de gás na matriz polimérica  $S(C)$ , e o modelo de Flory-Huggins, Eq. 2.13, pode ser utilizado para descrever melhor o comportamento da sorção (FLORY, 1942; 1953). Usualmente, observa-se esse comportamento na sorção de gases condensáveis, como o  $CO_2$ , em polímeros elastoméricos, como o polioxido de etileno reticulado, como mostra a Figura 2.7 (RIBEIRO & FREEMAN 2010)

$$\ln\left(\frac{p}{p_{sat}}\right) = \ln \Phi_v + (1 - \Phi_v) + \chi(1 - \Phi_v)^2 \quad \text{Eq. 2.13}$$

onde  $p$  é a pressão do vapor na condição de equilíbrio,  $p_{sat}$  é a pressão de saturação do vapor,  $\Phi_v$  é a fração volumétrica do vapor no polímero ( $\text{cm}^3$  (vapor)/ $\text{cm}^3$  polímero) dada pela Eq. 2.14 e  $\chi$  é o parâmetro de interação de Flory -Huggins. Sabe-se que quando  $\chi \geq 2$  as interações polímero/gás são pequenas e quando  $\chi \leq 0,5$  essa interação é muito forte, e dependendo da intensidade, pode ocorrer a dissolução de um polímero não reticulado.

$$\Phi_v = \frac{1}{1 + \frac{\rho_v}{\rho_{pol}C}} \quad \text{Eq. 2.14}$$

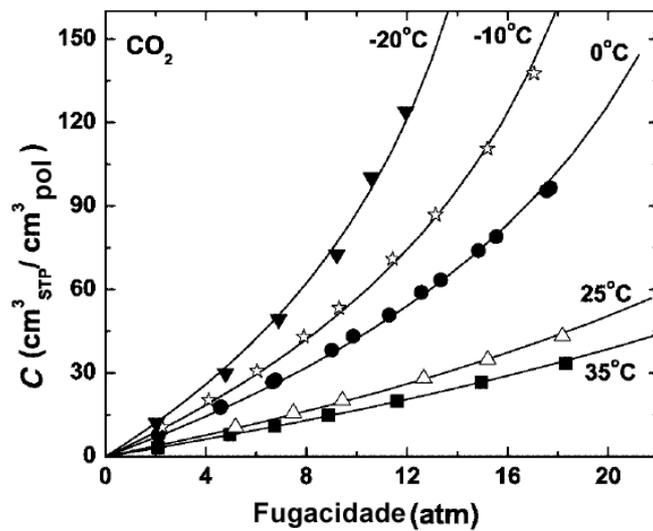


Figura 2.7. Efeito da temperatura na sorção do CO<sub>2</sub> em polióxido de etileno reticulado (adaptado de RIBEIRO & FREEMAN, 2010).

Para polímeros no estado vítreo, o modelo mais utilizado para correlacionar a pressão parcial do gás com sua concentração no polímero, é o modelo da dupla- sorção, proposto por BARRER em 1958. Esse modelo assume a existência de duas regiões distintas: uma região onde a sorção é descrita pela lei de Henry, Eq. 2.4; e outra região que se caracteriza por mobilidade segmental restrita, onde a sorção é descrita por

isoterma tipo de Langmuir (Eq. 2.15), ou seja, admite-se a presença de microcavidades fixas na estrutura poliméricas que se comportam como sítios de adsorção.

$$c_H = \frac{c'_H bp}{1 + bp} \quad \text{Eq. 2.15}$$

onde  $c'_H$  é a constante de saturação do sítio e  $b$  é uma constante que denota a afinidade entre o componente permeante e o polímero. Desse modo, a concentração total de gás sorvido no polímero é a soma da concentração nas duas regiões, como mostra a Eq. 2.16.

$$c = k_D p + \frac{c'_H bp}{1 + bp} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Este modelo é utilizado para descrever o comportamento da sorção de moléculas pequenas como o CO<sub>2</sub> em polímeros vítreos como a poliimida, como mostra a Figura 2.8 (KIRCHHEIM, 1992)

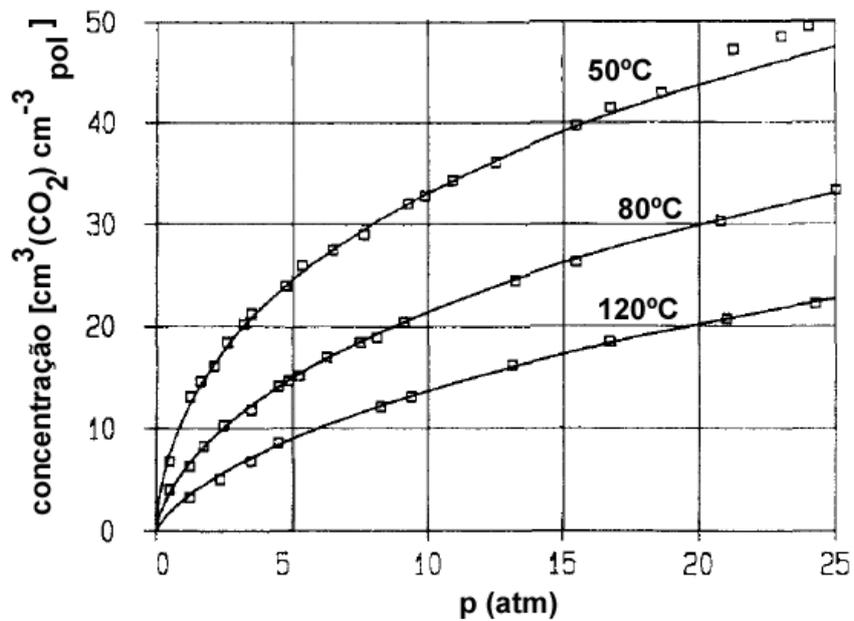


Figura 2.8. Isotermas de sorção de CO<sub>2</sub> em poliimida em diferentes temperaturas (adaptado de KIRCHHEIM, 1992).

Outro caso de desvio da lei de Henry é a sorção de gases de elevada solubilidade, como o  $\text{CO}_2$  e vapores orgânicos, em polímeros vítreos com  $T_g$  relativamente baixa (BERENS, 1975). Nestes casos, a isoterma de sorção apresenta uma combinação da contribuição do modelo de Langmuir e do modelo de Flory-Huggins, apresentando um comportamento sigmoidal, Figura 2.9. Para a região em que a isoterma se torna convexa em relação a abscissa, se considera que a concentração de gás no polímero é suficiente para que ocorra a plastificação do polímero e como consequência, a  $T_g$  do sistema gás-polímero se reduz (MATTEUCCI *et al.*, 2006). Um exemplo desse comportamento foi observado por BERENS (1975) durante a sorção do cloreto de vinila em policloreto de vinila ( $T_g=85^\circ\text{C}$ ), principalmente a  $30^\circ\text{C}$ , como mostra a Figura 2.10.

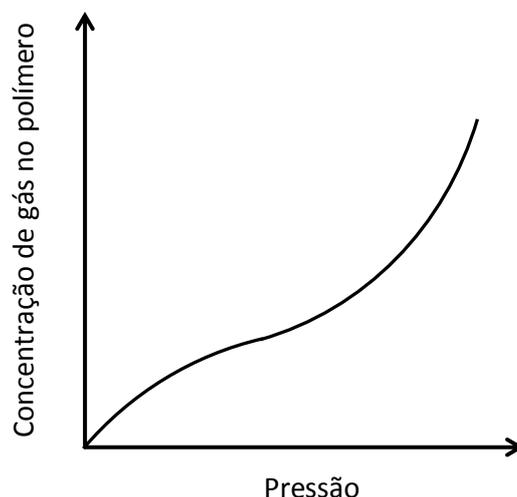


Figura 2.9. Representação esquemática da isoterma de sorção apresentando comportamento não ideal.

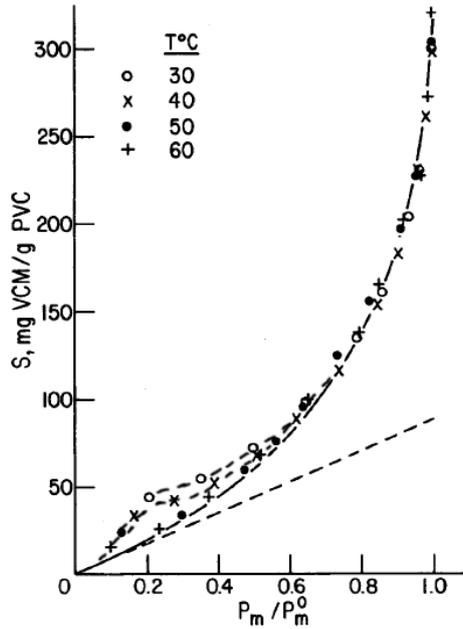


Figura 2.10. Isotermas de sorção de cloreto de vinila em policloreto de vinila em diferentes temperaturas (BERENS, 1975).

A temperatura do sistema também pode causar grandes alterações nas propriedades de transporte de gases em membranas, como observado nas Figura 2.8 e Figura 2.10. A solubilidade de um gás em um determinado polímero depende da proximidade da temperatura de operação em relação à sua temperatura crítica, bem como da alteração da mobilidade segmental das cadeias poliméricas com a temperatura. O aumento da temperatura, por exemplo, favorece o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, em contrapartida, o gás se torna menos condensável, o que prejudica a sua dissolução na matriz polimérica (HABERT *et al.*, 2006). A dependência da sorção com a temperatura é, tipicamente, escrita pela relação de van't Hoff, Eq. 2.17.

$$S = S_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2.17}$$

onde  $S$  é o coeficiente de sorção;  $S_o$  é a constante independente da temperatura;  $\Delta H_s$  é a entalpia de sorção ou calor de solução do gás na membrana.

Em termos termodinâmicos, a sorção é um processo que pode ser desdobrado em duas etapas. A primeira envolve a energia necessária para a condensação das moléculas

do gás em contato com a membrana ( $\Delta H_c$ ), e a segunda envolve a energia necessária para que ocorra a mistura deste vapor condensado com o polímero ( $\Delta H_m$ ), como mostra a Eq. 2.18 (PRABHAKAR *et al.*, 2005; PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m \quad \text{Eq. 2.18}$$

Para gases de baixa massa molar, como o  $H_2$  e o He, o calor de condensação é muito pequeno e o processo é governado apenas pela entalpia de mistura, que é positiva. E, nesse caso, portanto, a solubilidade do penetrante aumenta com o aumento da temperatura. Para gases mais condensáveis, a entalpia de sorção pode ser negativa devido a contribuição negativa do  $\Delta H_c$  para o  $\Delta H_s$ , fazendo com que a solubilidade diminua com o aumento da temperatura (GHOSAL & FREEMAN, 1994).

A difusão de pequenas moléculas em polímeros é também um processo termicamente ativado, dado por uma relação do tipo Arrhenius, Eq. 2.19. O coeficiente de difusão aumenta com o aumento da temperatura quando o polímero não sofre nenhum rearranjo morfológico na faixa de temperatura estudada (GHOSAL & FREEMAN, 1994)

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2.19}$$

onde  $D_0$  é a constante;  $E_D$  é a energia de ativação para a difusão, que está relacionada com a energia requerida para o permeante vencer as forças coesivas e atravessar a matriz polimérica (PARK & LEE, 2008).

Da mesma forma que a difusão e a sorção, a permeabilidade também depende da temperatura seguindo um modelo tipo Arrhenius:

$$P(T) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2.20}$$

onde  $E_p$  é a energia de ativação da permeação da molécula penetrante no polímero. Das Eq. 2.17 e Eq. 2.19, pode-se dizer que a energia de ativação da permeação é a soma das contribuições da entalpia de sorção e da energia de ativação da difusão, Eq. 2.21.

$$E_p = \Delta H_s + E_D \quad \text{Eq. 2.21}$$

A  $E_D$  é sempre positiva, no entanto a  $E_p$  depende da magnitude da  $E_D$  e do  $\Delta H_s$ . Por exemplo, a  $E_p$  pode ser negativa na separação de vapores, como por exemplo, na remoção de compostos orgânicos voláteis do ar usando membrana de PDMS, onde o valor absoluto do  $\Delta H_s$  é elevado e a barreira para a difusão é pequena (ou seja  $E_D$  pequena) (DIXON-GARRETT, 2000).

Outro fator que pode causar significativa alteração no comportamento do transporte de gases em membranas é a pressão ou a concentração do gás permeante na membrana. KOROS & CHERN (1987) enfatizam a importância da variável pressão no transporte de gases. Esses autores sugerem que uma modelagem precisa da permeação de gases através de uma membrana somente é possível a partir do conhecimento da dependência da sorção e da difusão com a pressão e composição dos gases.

Quando a pressão sobre uma determinada membrana se eleva, dois efeitos opostos podem ocorrer: a pressão aplicada (se muito elevada) pode levar a um aumento da densidade do polímero, devido à compactação de seus segmentos; ou o aumento da pressão pode provocar um aumento da concentração de gás na membrana. Essas moléculas podem plastificar a membrana, aumentando o seu volume livre, favorecendo a difusão e conseqüentemente a permeação dos gases (KLOPFER & FLACONNÈCHE, 2001).

A Figura 2.11 mostra alguns exemplos do efeito da pressão sobre a permeabilidade para diferentes sistemas. Na Figura 2.11(a), a permeabilidade não se altera com a pressão, de modo que tanto a sorção quanto a difusão são independentes da pressão. Esse é o comportamento típico da permeação de gases de baixa solubilidade, como o  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $He$  e  $O_2$  em polímeros elastoméricos. Na Figura 2.11(b), observa-se que o aumento da pressão e, conseqüentemente da concentração de gás na membrana aumenta a permeabilidade, esse é um comportamento característico da plastificação da

membrana pelo gás, comumente observado para a permeação de vapores orgânicos como o  $C_3H_8$  em polímeros com cadeias mais flexíveis. A resposta obtida na Figura 2.11(c) é usualmente observada para a permeação de gases de elevada solubilidade em polímeros vítreos, como o  $CO_2$  em policarbonato. Nesse caso, o aumento da pressão leva a um aumento da densidade do polímero devido à compactação dos segmentos poliméricos, reduzindo assim o volume livre e a permeabilidade do gás. Esse é um comportamento típico da permeação de gases em polímeros e condições experimentais que admitem a interpretação da dupla sorção. O caso da Figura 2.11 (d) é uma combinação das respostas (b) e (c), em que, sob pressões mais baixas tem-se a redução da permeabilidade, devido à compactação dos segmentos de polímero; e sob elevada pressão, ocorre a plastificação da membrana. Esse é um comportamento observado, usualmente, para a permeação de vapores orgânicos em polímeros vítreos. (KOROS & CHERN, 1987; GHOSAL, 1994).

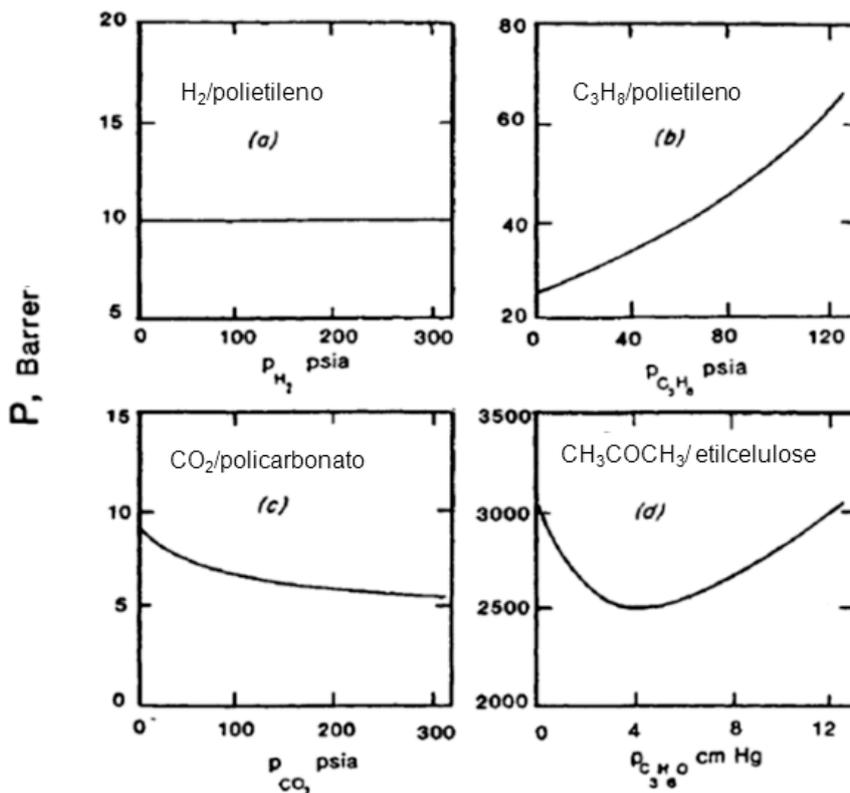


Figura 2.11. Efeito da pressão na permeabilidade de gases em vários polímeros: (a) a 30°C (PYE *et al.*, 1976 a-b); (b) a 20°C (STERN *et al.*, 1983); (c) a 35°C (CHERN *et al.*, 1983) e (d) a 40°C (BARRER *et al.*, 1957).

Os desvios do comportamento da permeabilidade ideal (Figura 2.11a) são causados pelo efeito da pressão na solubilidade do gás na membrana e/ou no coeficiente de difusão (FRISCH, 1970). Como foi mostrado na seção anterior, a Eq. 2.8 define a permeabilidade de um gás na membrana, quando a solubilidade e a difusão são constantes.

$$P_i^G = \frac{J_i}{(p_{i_o} - p_{i_l})/l} = D_i k_{Di} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Para acomodar os casos em que há desvios do comportamento ideal, a Eq. 2.22 pode ser usada.

$$P_i^G = \frac{J_i}{(p_{i_o} - p_{i_l})/l} = \frac{D_i(C) dC/dx}{(p_{i_o} - p_{i_l})/l} \quad \text{Eq. 2.22}$$

Ou de uma forma alternativa, pela Eq 2.23 (FRISCH, 1970; KOROS & CHERN, 1987)

$$P_i^G = \frac{J_i}{(p_{i_o} - p_{i_l})/l} \int_{p_{i_o}}^{p_{i_l}} D(C) \cdot \frac{dC}{dp} dp \quad \text{Eq. 2.23}$$

Desse modo, observa-se que a permeabilidade pode ser calculada como uma função da integração, ao longo da membrana, do produto de um fator cinético  $D(C)$  e de um fator termodinâmico  $dC/dp$ . O fator termodinâmico é determinado pelas interações polímero- gás, como foi mostrado nas Figuras 2.6 a 2.8. O fator cinético é determinado pela dinâmica polímero-gás. A Figura 2.12 mostra vários modelos do comportamento do coeficiente de difusão com a concentração de gás permeante em uma membrana (KOROS & CHERN, 1987).

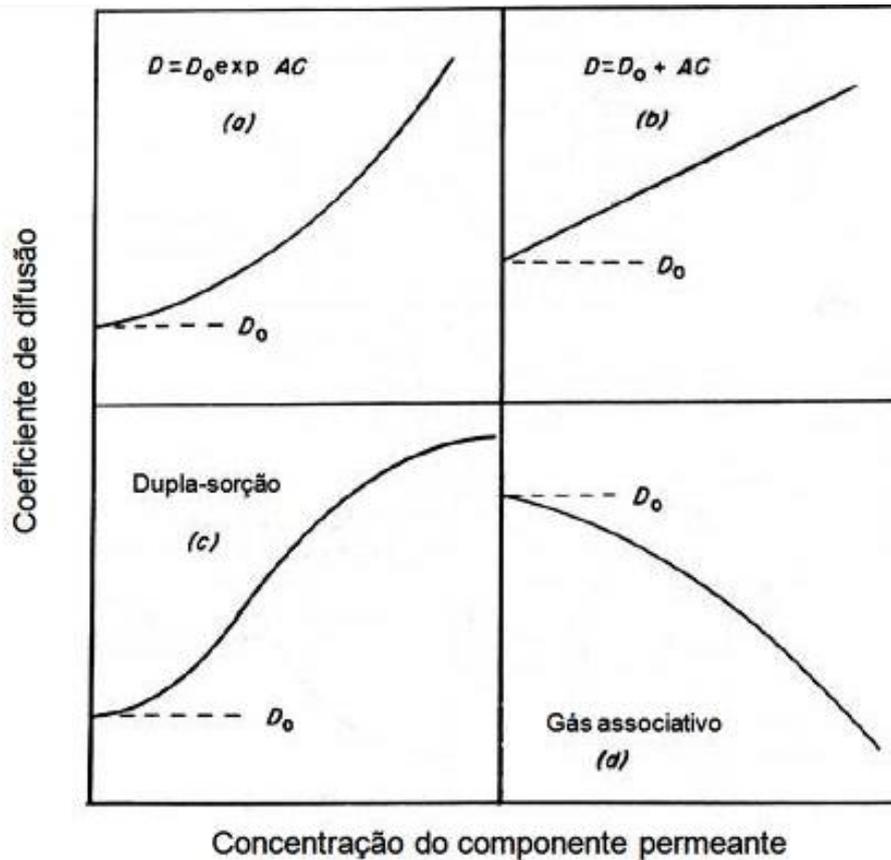


Figura 2.12. Representação esquemática de vários modelos de variação do coeficiente de difusão com a concentração de gases na membrana. (a) comportamento da difusão em membrana em que ocorre a plastificação (b) difusão em membranas em que ocorre a plastificação, em baixa concentração de permeante; (c) difusão em polímeros vítreos; (d) difusão de gases associativos (KOROS & CHERN, 1987).

A Figura 2.12 (a) mostra o comportamento da difusão de vapores orgânicos em polímeros hidrofóbicos, ou também pode representar o transporte de vapor de água em membrana hidrofílica. Nesses casos, a difusão aumenta exponencialmente com a concentração do componente permeante devido à plastificação do polímero (BARRER, 1958). Em baixas concentrações desses permeantes, esse aumento da difusão com a concentração de permeante pode ser admitido linear, como mostra a Figura 2.12 (b). Já a Figura 2.12 (c) mostra o comportamento usual para a difusão em polímeros vítreos, o qual pode ser descrito, via modelo de dupla sorção, por um coeficiente de difusão efetivo, que resulta da contribuição da difusão que ocorre na matriz polimérica ( $D_D$ ) e da difusão que ocorre na região de mobilidade restrita do polímero ( $D_H$ ) podendo ser modelado pela Eq. 2.24 (VIETH & SLADEK, 1965; VIETH *et al.*, 1966).

$$D_{ef} \equiv D(C) = D_D \left[ 1 + \frac{K(D_H/D_D)}{(1 + \alpha C_D)^2} \right] \left[ 1 + \frac{K}{(1 + \alpha C_D)^2} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 2.24}$$

onde K e  $\alpha$  são parâmetros da equação acima, descritos como:

$$K = \frac{C'_H b}{k_D} \quad \text{Eq. 2.25}$$

$$\alpha = \frac{b}{k_D} \quad \text{Eq. 2.26}$$

O comportamento mostrado na Figura 2.12 (d) é característico de sistemas em que as moléculas dos gases permeantes se associam, como por exemplo, moléculas que possuem ligação do tipo pontes de hidrogênio. À medida que a pressão aumenta, eleva-se a capacidade de associação dessas moléculas, aumentando o tamanho desses permeantes, o que reduz a sua capacidade de difusão (BARRIE *et al.* 1968).

Essa discussão acerca dos fatores que afetam as propriedades de transporte de gases em polímeros introduz de modo mais conveniente a revisão dos métodos experimentais de obtenção dessas propriedades, apresentadas a seguir.

## **2.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDA DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE**

Um dos objetivos desta tese é a avaliação da sorção da mistura propeno e propano em uma membrana de transporte facilitado. Para tanto, faz-se necessária uma revisão crítica dos métodos registrados na literatura para as medidas da sorção de gases em membranas, bem como da permeação e da difusão, abaixo apresentada. Esta revisão permitiu reconhecer carências metodológicas atuais e orientar o projeto de um novo aparato adequado aos propósitos desta tese.

Os métodos experimentais para as medidas de permeabilidade, e solubilidade de gases em polímeros apresentam relativamente poucas inovações ao longo dos anos. Atualmente, observa-se que as principais contribuições foram na melhoria da sensibilidade dos instrumentos de medida usados nos aparatos (STANNETT, 1978; DHINGRA, 1997; 1998; RICHARDS, 2001, O'BRIEN *et al.*, 1986, SANDERS & KOROS, 1983; SANDERS *et al.*, 1984; PLOEHN *et al.*, 2013).

### **2.3.1 Métodos Experimentais para Medida da Permeação**

A permeabilidade de gases em membranas é usualmente medida por meio de duas técnicas: método integral e método diferencial.

#### *2.3.1.1 Método integral*

O método integral avalia a quantidade de gás que permeia através da membrana, operando usualmente em regime permanente, a partir de duas técnicas diferentes: a volumétrica (ou de volume variável) e a manométrica (ou de volume constante).

A Figura 2.13 mostra uma representação do sistema de permeação volumétrica. Nessa técnica, o gás é alimentado a uma pressão constante sobre a face superior da membrana, o fluxo de permeado no estado estacionário é medido no lado do permeado, usando um medidor de vazão, que pode ser um medidor eletrônico ou um fluxímetro de vidro, também conhecido como bolhometro. O bolhometro mede o movimento de uma bolha de sabão em ascensão, gerada pela passagem do gás permeado através de uma solução de sabão com o tempo, em um tubo de vidro graduado (CZICHOS, 2006). A

permeabilidade em  $[\text{cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})]$  é obtida por esta técnica pela Eq. 2.27, que advém da Eq. 2.8

$$P = \frac{l}{p_2 - p_1} \frac{273 p_{atm}}{T \cdot A \cdot 76} \left( \frac{dV}{dt} \right) \quad \text{Eq. 2.27}$$

onde  $P$  é a permeabilidade,  $l$  é a espessura da membrana,  $p_2$  é a pressão de gás aplicada no lado da alimentação da membrana,  $p_1$  é a pressão no lado do permeado (cmHg), que é a pressão atmosférica neste caso,  $T$  é a temperatura absoluta do gás (K),  $p_{atm}$  é a pressão atmosférica (cmHg),  $A$  é a área de permeação do gás na membrana,  $dV/dt$  é a taxa volumétrica de ascensão da bolha de sabão no bolhômetro.

A precisão dos dados obtidos por esse método depende da calibração do bolhômetro que é tipicamente mais preciso quando o seu diâmetro é menor. Este método é adotado para polímeros que apresentam elevado fluxo de permeado, acima de  $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ , como as membranas com pele densa muito fina e suporte poroso (CZICHOS, 2006).

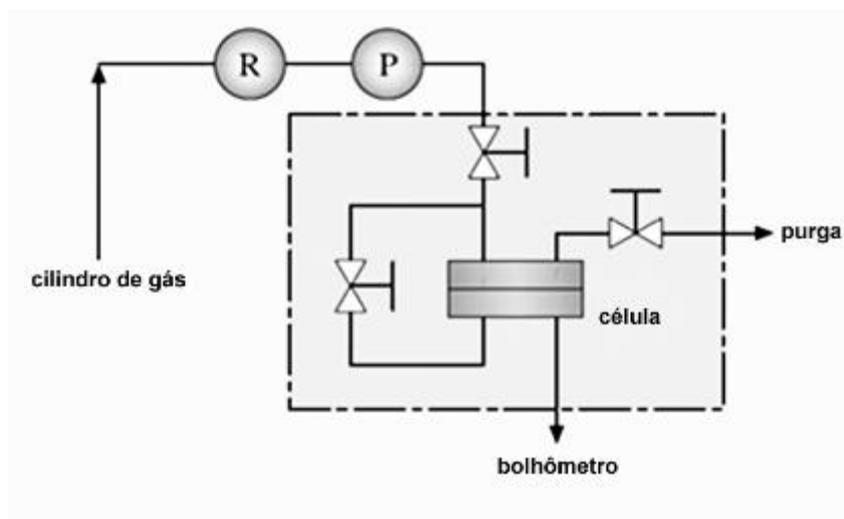


Figura 2.13. Representação do sistema de permeação volumétrica, onde R é o regulador, P é o transdutor de pressão (adaptado de CZICHOS, 2006).

Na técnica manométrica, inicialmente o gás é alimentado na pressão desejada, permeia através da membrana e se acumula em uma câmara de volume fixo. Essa câmara pode estar inicialmente mantida sob vácuo ou em pressão atmosférica.

Conforme o gás permeia através da membrana, o aumento da pressão é detectado em um transdutor de pressão no lado do permeado, Figura 2.14. Esse aumento da pressão permite realizar o cálculo da permeabilidade por meio da Eq. 2.28, que também foi obtida a partir da Eq. 2.8.

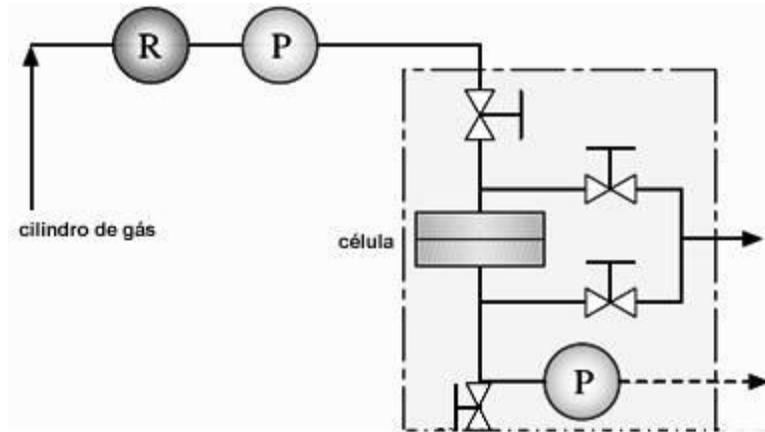


Figura 2.14. Representação do sistema de permeação manométrico, onde R é o regulador de pressão e P é o transdutor de pressão (adaptado de CZICHOS, 2006)

$$P = \frac{V_{sist}}{A \cdot \Delta P} \cdot \frac{T_{CNTP}}{T \cdot p_{CNTP}} \cdot \left( \frac{dp_1}{dt} \right) \quad \text{Eq. 2.28}$$

onde  $P$  é a permeabilidade do gás no polímero [ $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ ],  $V_{sist}$  é o volume da câmara ( $\text{cm}^3$ ),  $l$  é a espessura do filme (cm),  $T$  é a temperatura absoluta do teste (K),  $\Delta P$  é a diferença entre a pressão do gás na alimentação e no permeado e  $dp_1/dt$  é a taxa de aumento da pressão no permeado (cmHg/s), Figura 2.15.

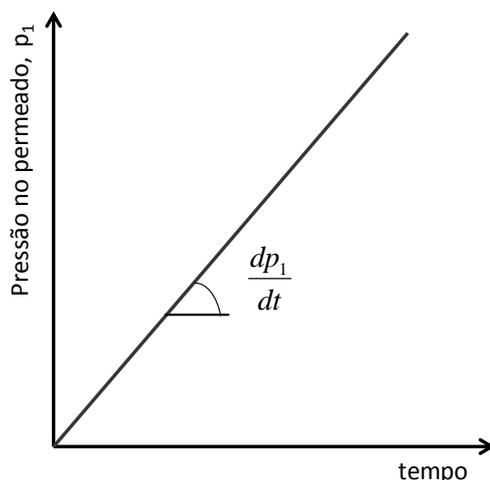


Figura 2.15. Representação do aumento de pressão no lado do permeado no sistema manométrico.

Nesse sistema, a pressão no lado do permeado deve ser mantida muito menor que a pressão da alimentação para que a diferença de pressão (força motriz) através da membrana possa ser considerada praticamente constante. A precisão dos resultados obtidos por este método depende da calibração do transdutor de pressão utilizado. O sinal obtido pode ser gravado continuamente (Log Chart). Este é um aparato muito citado na literatura, principalmente devido à sua capacidade de obtenção de dados precisos, mesmo para materiais que apresentam baixa permeabilidade.

A técnica manométrica também pode ser usada para análise da permeação de mistura de gases. Neste caso, a mistura é alimentada na célula e o permeado se acumula em uma câmara fechada. Esse aumento da pressão é monitorado por um transdutor de pressão e, assim que atinge um valor pré-determinado pelo operador, uma alíquota dessa mistura de gases é analisada por cromatografia gasosa (CG) para que seja analisada a sua composição. (O'BRIEN *et al.*, 1986b; THURY, 1970).

A norma ASTM D1434-82 padroniza a calibração e o método de análise dos dados tanto para o método volumétrico quanto para o método manométrico.

### 2.3.1.2 Método Diferencial

Este método, também conhecido como método de fluxo contínuo, envolve o arraste do gás permeado através da membrana por uma corrente de gás inerte, o qual é posteriormente analisado para a determinação da concentração do gás permeado, Figura

2.16. A análise da concentração de gás é usualmente realizada por espectrômetro de massas (PLOEHN *et al.*, 2013) ou por cromatografia gasosa (ASTM F1769).

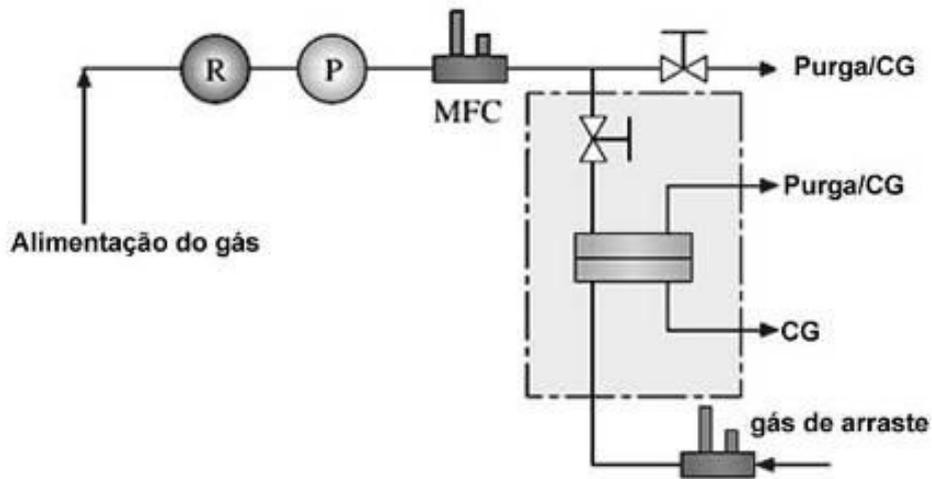


Figura 2.16. Representação do sistema de permeação diferencial, onde *R* é o regulador, *P* é o transdutor de pressão, *MFC* é o controlador de vazão e *CG* é o cromatógrafo gasoso (adaptado de CZICHOS, 2006)

Diferentemente dos métodos integrais (manométricos ou volumétricos), a curva obtida por este método apresenta uma parte em regime transiente e outra em regime permanente. A parte transiente apresenta um aumento não linear da pressão com o tempo, ao passo que no regime estacionário, a pressão varia de modo linear com o tempo. Existe um intervalo *time lag* entre o momento no qual se inicia a permeação e o momento em que o processo atinge o regime permanente, que pode ser usado para o cálculo do coeficiente de difusão.

No regime transiente, considerando o modelo de Fick, a quantidade total de gás,  $Q_t$  transportado através da membrana de espessura  $l$ , em um tempo  $t$  é dado por:

$$Q_t = \int_0^t -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} dt \quad \text{Eq. 2.29}$$

Considerando que a concentração de gás no início do experimento,  $C_0$ , é zero e a concentração de gás no lado do permeado,  $C_2$ , também é zero, pode-se escrever  $Q_t$  a partir da solução analítica da Eq. 2.6 como (CRANK & PARK, 1968):

$$Q_t = \frac{DtC_1}{l} - \frac{lC_1}{6} - \frac{2lC_1}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2t}{l^2}\right) \quad \text{Eq. 2.30}$$

Para a permeação de gás em regime permanente (ou quanto  $t \rightarrow \infty$ ), o termo exponencial na Eq. 2.30 se torna desprezível e essa equação passa a ser escrita como:

$$Q_t = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad \text{Eq. 2.31}$$

Uma curva típica para a quantidade de gás transportado em função do tempo é mostrada na Figura 2.17. A extrapolação da reta do regime estacionário ( $Q_t \rightarrow 0$ ) define o *time lag*, Eq. 2.32, que pode ser usado para se obter o coeficiente de difusão, na faixa de concentração de gás analisada. Essa teoria ficou conhecida como método do *time lag* e foi desenvolvida por DAYNES em 1920 e aplicada a partir de 1939 por BARRER e colaboradores (DAYNES, 1920; BARRER *et al.*, 1939).

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad \text{Eq. 2.32}$$

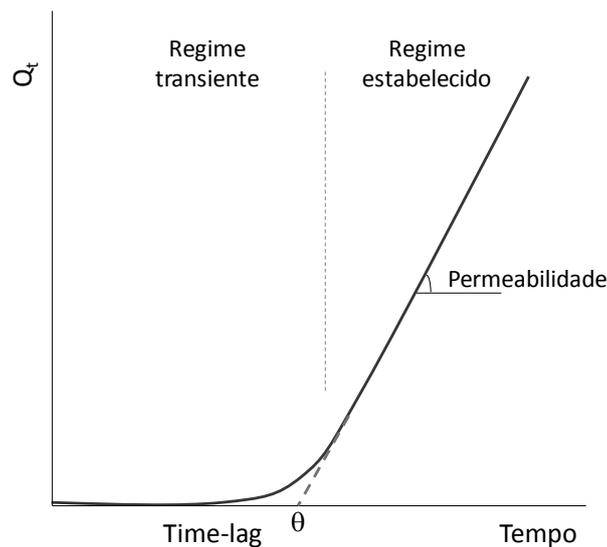


Figura 2.17. Representação típica da curva obtida pelo método diferencial de permeação

O coeficiente de permeabilidade é obtido a partir do coeficiente angular da reta que define a região do regime estabelecido (Figura 2.17), tendo em conta o modelo (Eq. 2.8) que o correlaciona com o fluxo de permeado e gradiente de pressão, sendo expresso equivalentemente pela Eq. 2.33.

$$P = \frac{dQ_t}{dt} \cdot \left( \frac{l}{A \cdot \Delta p} \right) \quad \text{Eq. 2.33}$$

onde  $P$  é o coeficiente de permeabilidade da membrana para o gás,  $dQ_t/dt$  é a taxa de aumento da vazão permeada de gás;  $\Delta p$  é a diferença de pressão através da membrana;  $A$  é a área de permeação na membrana;  $l$  é a espessura do filme polimérico.

Esta metodologia permite calcular, portanto o coeficiente de difusão, a partir dos dados em regime transiente; a permeabilidade, com os dados em regime permanente e, usando a Eq. 2.10, o coeficiente de sorção.

### 2.3.2 Métodos Experimentais para Medida de Sorção

Estes experimentos consistem em obter a variação da massa do polímero com o tempo devido à solubilização do gás até atingir o equilíbrio. Essa variação pode ser obtida de forma direta, pelo método gravimétrico ou indiretamente pelo método de decaimento de pressão. Esses métodos permitem obter o coeficiente de sorção e calcular, assumindo algumas hipóteses, um coeficiente de difusão aparente. Nessas técnicas, o aparato instrumental utilizado deve ser suficientemente sensível, para que seja possível realizar a medição da sorção, mesmo para gases pouco solúveis no polímero. Esses aparatos podem ser capazes de operar em condições de elevada pressão e temperatura que atendem também a necessidade industrial (FLACONNÈCHE *et al.*, 2001; FELDER, 1980).

#### 2.3.2.1 Método gravimétrico

O princípio desta técnica consiste em quantificar a variação da massa de uma amostra de polímero, antes e após ser colocada em contato com o gás que se deseja avaliar a solubilidade. Este ganho de massa pode ser medido por vários instrumentos.

A balança de McBain, construída por McBain e Bark em 1926 foi um dos primeiros equipamentos usado para a medida da sorção. Neste sistema, a amostra de polímero é pendurada numa mola de quartzo calibrada condicionada num recipiente de volume fixo contendo o gás. O alongamento ou a contração da mola, devido à sorção ou a dessorção do gás no polímero, são medidos por meio de um sistema óptico a fim de se determinar continuamente o ganho de massa, como mostra a Figura 2.18 (McBAIN & BARK, 1926). A sensibilidade desse aparato é  $\pm 0,05\text{mg}$  e pode ser usado com amostras de 5 a 20 mg de amostra. A massa de amostra a ser usada nesse sistema depende da solubilidade do gás no material e da calibração mássica máxima da balança. (KADAM *et al.*, 2014).

No laboratório PAM/COPPE/UFRJ, esse aparato foi utilizado nas décadas de 60 e 70 para a medida da sorção de hidrocarbonetos leves como o etano, eteno, propeno e propano, bem como para gases como He em polietileno (LEITÃO, 1967; MAGALHÃES, 1970; CORREA, 1970).

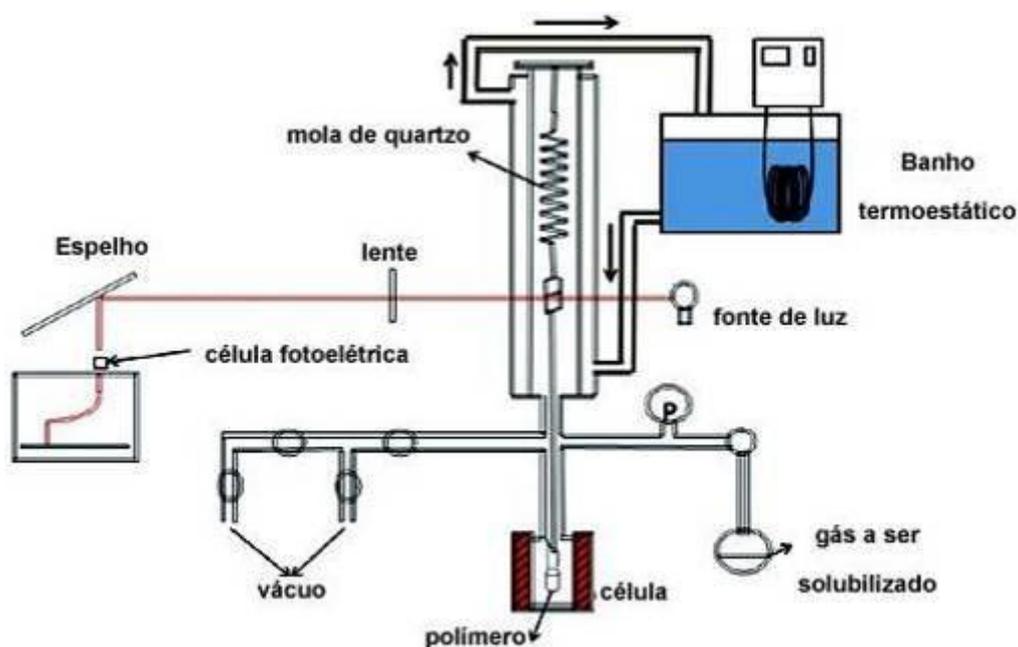


Figura 2.18 Representação esquemática da balança de McBain (adaptado de KADAM *et al.*, 2014)

Outro aparato usado na medida da sorção é a balança de suspensão magnética. Neste sistema, a amostra é suportada em um recipiente que contém um gancho que é

sustentado por um ímã (Figura 2.19). O uso de um sistema eletromagnético permite transmitir a variação da massa para uma balança externa. Com isso, é possível realizar testes em pressões e temperaturas mais elevadas, além de manter separada a balança da atmosfera de gases ou vapores, evitando a deterioração da balança por gases corrosivos. A reprodutibilidade do sistema é de  $\pm 0,03\text{mg}$ , podendo ser utilizadas amostras de 0,01g a 30g (KRÜGER & SADOWSKI, 2005).

A precisão dos resultados obtidos pelos dois métodos descritos anteriormente podem sofrer interferência do meio externo, como por exemplo vibrações. Além disso, dependendo do sistema polímero/gás, o tempo para se atingir o equilíbrio e para que o sistema se estabilize pode ser muito longo (KRÜGER; SADOWSKI, 2005).

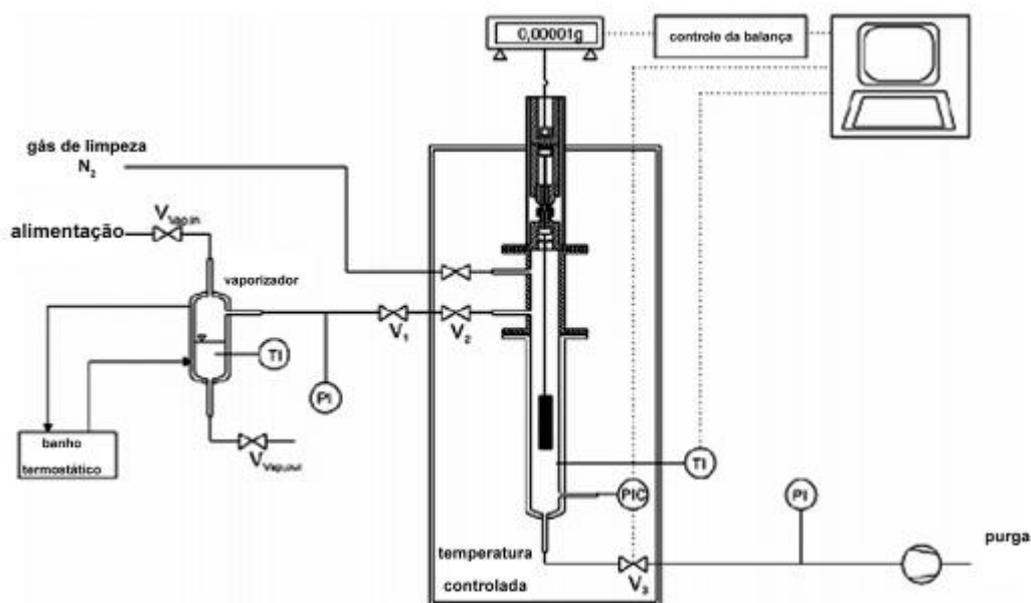


Figura 2.19. Representação do aparato de sorção magnética (adaptado de KRÜGER; SADOWSKI, 2005).

Outro aparato usado é a microbalança de quartzo, um aparato que mede a variação da massa da amostra, a partir das características de ressonância de um suporte de cristal de quartzo. Neste aparato, um fino filme de polímero é depositado em um cristal piezoelétrico de quartzo. Esse suporte contendo o polímero é exposto à atmosfera do vapor desejado, e sob a influência de uma corrente alternada, este cristal sofre uma deformação, que se torna máxima na frequência de ressonância. Esta frequência depende da massa do suporte, de modo que o aumento da massa da amostra conduz a uma diminuição da frequência de ressonância do cristal (WANG *et al.*, 1994; MIURA

*et al.*,1998). Este método apresenta como grande vantagem a obtenção de resultados rápidos e precisos. No entanto, o polímero deve estar aderido ao suporte de quartzo na forma de película fina e para isso o polímero deve ser previamente dissolvido em um solvente adequado. Com isso, podem ocorrer modificações da estrutura das cadeias poliméricas após a dissolução do polímero no solvente, podendo levar a erros associados à plastificação do filme polimérico que não ocorreriam no polímero não dissolvido (WONG *et al.*, 1997).

#### 2.3.2.2 Método Manométrico

Nesta técnica, a amostra de polímero é introduzida numa célula (ou câmara) de sorção, com volume conhecido, e mantida sob vácuo, Figura 2.20. Em seguida, a célula é rapidamente pressurizada, a válvula de controle da vazão de gás é fechada e a pressão inicial ( $p_0$ ) é anotada. A solubilidade do gás no polímero é medida por meio do decaimento da pressão do gás na câmara que contém o polímero durante o processo de sorção. A queda de pressão é monitorada até a pressão de equilíbrio ser atingida, conforme mostrado na Figura 2.21.

A partir da pressão inicial ( $p_0$ ) e final ( $p_f$ ), um balanço de massa pode ser realizado para determinar a massa de gás que foi transferido para o polímero, e obter o coeficiente de solubilidade do gás no polímero, como mostra a Eq. 2.34, considerando-se a sorção de gases ideais. (LUNDBERG, 1962; VIETH *et al.*; 1966;.VIETH & EILEMBERG, 1972; TOI, 1973; KOROS & PAUL, 1976; KOROS *et al.*, 1976)

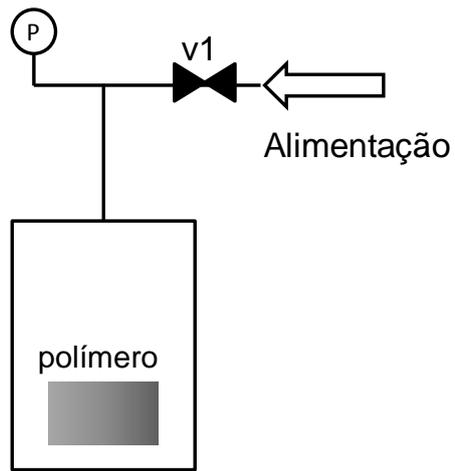


Figura 2.20. Representação da câmara de sorção simples (adaptado de KOROS & PAUL, 1976)

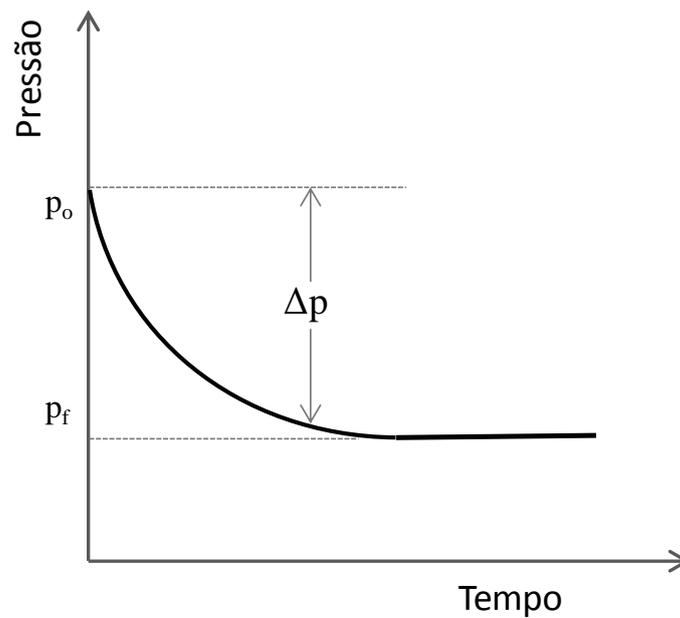


Figura 2.21. Representação do decaimento de pressão observado no método manométrico.

$$S = \frac{V_{gás(CNTP)}}{V_{pol} \cdot P_f} = \frac{\Delta P \cdot V_{sist} \cdot T_{CNTP}}{T \cdot P_{CNTP}} \cdot \frac{\rho_{pol}}{m_{amostra}} \cdot \frac{1}{P_f} \quad \text{Eq. 2.34}$$

onde  $S$  é o coeficiente de solubilidade do gás no polímero,  $V_{gás}$  é o volume do gás dissolvido no polímero nas condições normais de temperatura e pressão;  $V_{pol}$  é o volume da amostra de polímero;  $V_{sist}$  é o volume da câmara de sorção;  $\Delta p$  é a diferença entre a pressão inicial do sistema ( $p_o$ ) e a pressão final de equilíbrio ( $p_f$ );  $T$  é a temperatura do sistema;  $\rho_{pol}$  é a densidade do polímero;  $m_{amostra}$  é a massa de amostra de polímero.

Uma desvantagem deste método são os erros que podem ser introduzido no início do procedimento ao alimentar o gás na célula, devido às flutuações iniciais na pressão ou devido à rápida sorção do gás pelo polímero, fazendo com a que a leitura do valor da pressão inicial fique subestimada dependendo da capacidade de coletar os dados de pressão no sistema. Para minimizar esses efeitos, pode-se utilizar uma célula de sorção com câmara dupla (Figura 2.22), onde existem duas células, uma que contém o polímero (célula A) e a outra que é a célula de referência (célula B). Neste sistema, o gás é alimentado, abrindo-se as válvulas v1 e v2. Imediatamente após, fecham-se essas duas válvulas e a pressão inicial  $p_o$  é aferida no transdutor de pressão da câmara de referência (célula B), minimizando-se os erros acima descritos.

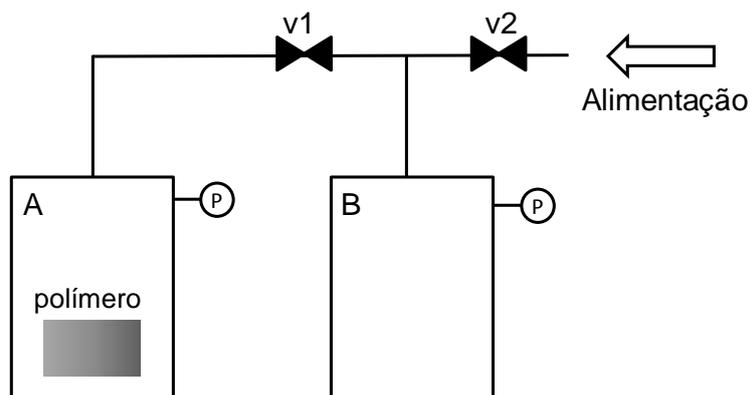


Figura 2.22. Representação da célula de sorção de câmara dupla (adaptado de KOROS & PAUL, 1976)

### 2.3.2.3 Sorção de mistura de gases

As técnicas de análise da sorção até aqui discutidas são principalmente relacionadas à obtenção do coeficiente de sorção de gases puros em polímeros. No entanto, a maioria dos processos industriais de separação por membranas (bem como em outras aplicações de polímeros) ocorrem em sistemas multicomponentes. Essas condições têm forçado os pesquisadores a buscarem informações a respeito da sorção de mistura de gases em polímeros. Técnicas como a cromatografia gasosa inversa e a sorção de misturas multicomponentes monitoradas por decaimento de pressão têm sido utilizadas para esta finalidade.

Na cromatografia gasosa inversa, a mistura de gases é injetada, em uma vazão constante, na coluna contendo como fase estacionária o polímero que compõe a membrana. O tempo de retenção do gás na coluna é medido pelo detector e está diretamente relacionado à solubilidade do gás retido no polímero (FLACONNÈCHE *et al.*, 2001; GLOVER & LAU, 1983; RUFF *et al.*, 1986). No entanto, a maioria dos trabalhos que avaliam a sorção de mistura de gases utilizam o método manométrico de decaimento de pressão, devido à facilidade operacional e variabilidade das amostras poliméricas a serem analisadas.

Os experimentos de sorção de misturas gases por decaimento de pressão foram conduzidos inicialmente por SANDERS e KOROS em 1983. O aparato construído por esses autores é similar àquele utilizado no método manométrico de medida de sorção de gases puros descrito anteriormente. A modificação neste caso inclui a adição de mais duas células, uma utilizada para o segundo gás da mistura binária (câmara C) e a outra utilizada para a elaboração da mistura (câmara D) a ser enviada para a câmara contendo o polímero (câmara A). Outra modificação é a adição de uma linha para a amostragem dos gases por cromatografia gasosa, Figura 2.23.

Neste experimento, após a evacuação de todo o sistema, uma mistura de gases pode ser preparada numa na câmara (célula D) e em seguida expandida para outra câmara que contém o polímero. Assim como para gases puros, a queda de pressão é monitorada até a pressão de equilíbrio ser atingida. Para determinar a concentração de equilíbrio, uma pequena alíquota de gás da câmara contendo o polímero (célula A) deve

ser retirada e analisada por cromatografia gasosa (SANDERS & KOROS, 1983). Com os dados de pressão inicial, pressão final, fração molar inicial dos gases e fração molar final, um balanço de massa pode ser realizado para determinar o coeficiente de sorção de cada um dos componentes da mistura no polímero, como mostra a Eq. 2.35.

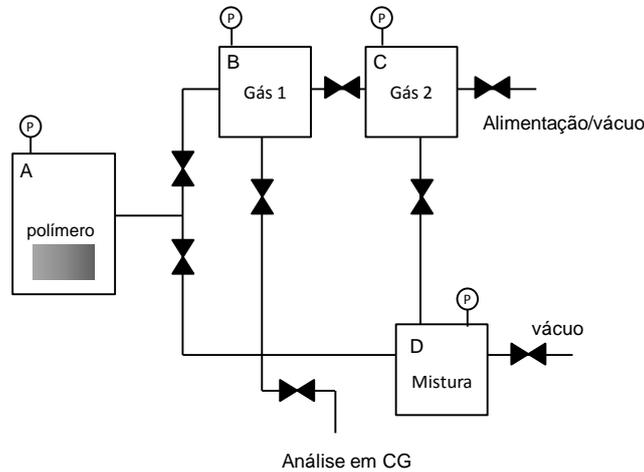


Figura 2.23. Esquema do aparato de medida de sorção de mistura de gases (adaptado de (SANDERS & KOROS, 1983))

$$S_i = \frac{V_{i(CNTP)}}{V_{pol} \cdot P_{f,i}} = \frac{\Delta P_i \cdot V_{sist} \cdot T_{CNTP}}{T \cdot P_{CNTP}} \cdot \frac{\rho_{pol}}{m_{amostra}} \cdot \frac{1}{P_{f,i}} \quad \text{Eq. 2.35}$$

onde  $S_i$  é o coeficiente de sorção do gás  $i$ , de uma mistura de  $n$  componentes,  $V_{i(CNTP)}$  é o volume do gás  $i$  nas CNTP,  $\Delta P_i$  é a diferença entre a pressão de alimentação do gás  $i$  ( $p_{o,i}$ ) e a pressão final de equilíbrio,  $p_{f,i}$ . Essa pressão pode ser descrita em função da composição final de equilíbrio do gás  $i$ ,  $y_{f,i}$ , obtida por cromatografia e a pressão final de equilíbrio,  $p_f$ , Eq. 2.36.

$$P_{f,i} = y_{f,i} P_f \quad \text{Eq. 2.36}$$

A maioria dos experimentos de sorção de mistura de gases em polímeros é conduzida em um aparato semelhante ao construído por Sanders e colaboradores em 1983 (O'BRIEN *et al.*, 1986; RAHARJO *et al.*, 2007; RIBEIRO JR. & FREEMAN, 2010; SANDERS & KOROS, 1983; SANDERS *et al.*, 1984). Esses aparatos, no entanto, apresentam uma limitação no processo de amostragem final dos gases que pode

comprometer os resultados de sorção obtidos. Ao final do teste, a retirada de uma alíquota dos gases em equilíbrio com o polímero leva a uma despressurização do sistema. Embora a maioria dos autores justifique que são retiradas pequenas alíquotas de gás, essa pequena despressurização leva o sistema a uma nova condição de equilíbrio e conseqüentemente a um novo valor de coeficiente de sorção.

Identificada essa limitação, um dos propósitos desta tese de doutorado foi estudar a sorção de mistura de gases e para tal, projetou-se um aparato de medida da sorção de mistura de gases, em que é possível realizar a amostragem dos gases sem perturbar a condição de equilíbrio alcançada, como poderá ser melhor acompanhado no Capítulo 3.

#### 2.3.2.4 Cinética de sorção

O estudo da sorção de gases permite também determinar o coeficiente de difusão do gás no polímero. Para isso, faz-se uma análise da quantidade de gás absorvido pelo polímero ao longo do tempo.

Tipicamente para esse estudo, considera-se que um filme polimérico (geometria plana), de espessura  $l$ , com concentração inicial de gás  $C_0$  é colocado em contato com uma atmosfera de gás com concentração constante  $C_1$ . A solução da equação do balanço de massa, considerando difusão Fickiana (Eq. 2.8) para esse sistema, é descrita na Eq. 2.37 (CRANK, 1975).

$$\frac{M_t}{M_{inf}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right] \quad \text{Eq. 2.37}$$

onde  $M_t$  é a massa do componente penetrante na membrana no tempo  $t$ , e  $M_{inf}$  é a massa de penetrante quando o tempo tende ao infinito.

Outra solução analítica para a Eq. 2.8, nas condições de contorno acima citadas, é dada pela Eq. 2.38.

$$\frac{M_t}{M_{\text{inf}}} = 2 \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left[ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{Eq. 2.38}$$

Essa solução é usada para análise da cinética de sorção em tempos curtos quando  $M_t/M_{\text{inf}} < 0,6$ . Nesse caso, a Eq. 2.38 pode ser simplificada:

$$\frac{M_t}{M_{\text{inf}}} = \left( \frac{16D}{\pi l^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{Eq. 2.39}$$

Essa equação prediz que a quantidade de penetrante solubilizado no polímero apresenta uma dependência linear com  $t^{1/2}$  em curtos períodos de tempo. Desse modo, o coeficiente de difusão pode ser calculado pelo coeficiente angular dessa reta, como está representado na Figura 2.24.

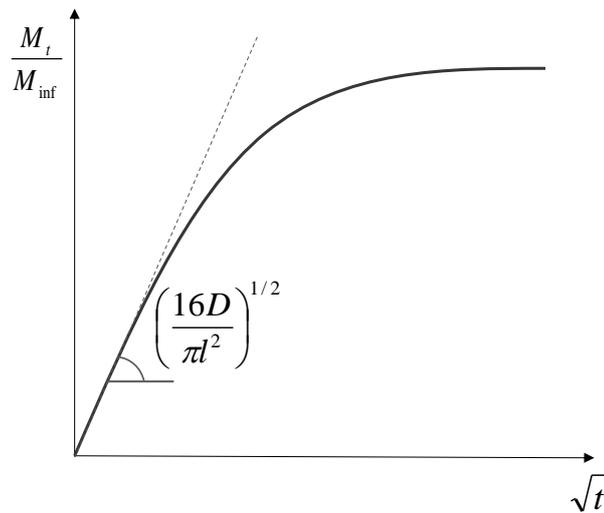


Figura 2.24. Representação do comportamento da cinética de sorção de um penetrante em um filme polimérico (adaptado de CRANK, 1975)

A partir dos métodos experimentais de sorção é possível, portanto, se obter dados não só de sorção, mas também de difusão; e usando a Eq. 2.10, obtém-se também a permeabilidade do penetrante no polímero.

### 2.3.3 Considerações Acerca dos Métodos Experimentais

Com relação aos aparatos de permeação descritos anteriormente, é possível observar que (FELDER & HUVARD, 1980):

- 1) Para o estudo da permeação de gases puros, o método integral volumétrico é o mais adequado para polímeros que apresentam permeabilidade elevada, com vazões de penetrante, acima de  $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$  (CZICHOS *et al.*, 2006 ). Nesse caso, o fluxímetro de vidro é capaz de fornecer medidas precisas de vazão.
- 2) Para a medida das propriedades de transporte em polímeros que apresentam baixas permeabilidades, o método integral manométrico é o mais indicado. No entanto, dependendo do sistema, os experimentos são muito demorados. Nesse caso, recomenda-se o uso de técnicas de medida da sorção.
- 3) A permeação diferencial, ou em fluxo contínuo é recomendada para a permeação de gases com permeabilidades relativamente elevadas, uma vez que o acúmulo de gás no aparato em câmara fechada pode causar a redução da força motriz dos penetrantes, favorecendo até mesmo uma retrodifusão dos componentes através da membrana.
- 4) Mesmo para a análise da permeação de gases puros, na permeação diferencial é necessário o uso de um instrumento de medida calibrado que seja capaz de detectar o permeado com sensibilidade na ordem de partes por milhão ou partes por bilhão. Nesse sentido, o aparato integral manométrico é mais simples, não requer análise química e pode ser usado para qualquer espécie de penetrante.
- 5) Para o estudo da permeação de mistura de gases, recomenda-se o uso do aparato de permeação diferencial, uma vez que permite monitorar continuamente a composição do permeado usando um espectrômetro de massas por exemplo. Além disso, pelo método do *time-lag* é possível calcular o coeficiente de difusão de cada um dos componentes da mistura.

Com relação aos aparatos de medida da solubilidade, destacam-se os seguintes aspectos (FELDER & HUVARD, 1980):

## Parte II: métodos experimentais de medida das propriedades de transporte

- 1) O teste de sorção fornece dados de solubilidade, diretamente a partir dos dados de equilíbrio, enquanto nos ensaios de permeação, a solubilidade é obtida indiretamente, aumentando-se a probabilidade de embutir erros experimentais nos valores calculados.
- 2) Apenas técnicas de medida da sorção são sensíveis o suficiente para se determinar quantitativamente alterações no comportamento das isotermas de sorção, como por exemplo, no caso de existir dupla sorção, ou quando ocorre plastificação (ou inchamento) do polímero.
- 3) Para sistemas cuja taxa de permeação é muito lenta, no teste de sorção, pode-se usar polímeros na forma de microesferas que podem alcançar a condição de equilíbrio em poucos minutos, ao passo que em um teste de permeação usando filmes planos finos, o teste pode durar semanas.
- 4) Para o estudo da difusão, recomenda-se o aparato de medida da sorção pois em casos não Fickianos, a cinética pode ser de difícil interpretação em ensaios de permeação.
- 5) O aparato de medida da sorção permite ensaios a pressões mais elevadas, pois é eliminada a possibilidade de deformação, de furos ou de ruptura da membrana durante o teste.
- 6) O aparato de sorção elimina a necessidade de se utilizar uma membrana livre de defeitos para o estudo da permeação. A análise da cinética de sorção pode fornecer o coeficiente de difusão que juntamente com a solubilidade podem ser usados para estimar a permeabilidade.
- 7) O ensaio de sorção não é recomendado para o estudo da permeação em regime permanente e nem para sistemas cuja permeabilidade seja excepcionalmente elevada. Nesses casos, é recomendado o uso do aparato integral de medida da permeação.

## 2.4 SEPARAÇÃO PROPENO/PROPANO POR MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO: FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

Nessa terceira parte da revisão bibliográfica, buscou-se fundamentar o conceito de separação de gases por membrana de transporte facilitado, e posteriormente destacar alguns trabalhos que contribuem para o embasamento experimental dessa tese.

O termo membrana de transporte facilitado (MTF) é utilizado para designar o transporte seletivo de um componente através de uma membrana, pela ação de agentes transportadores. O agente transportador interage, especificamente e de modo reversível, com um dos componentes da mistura de gases, idealmente sem interferir no transporte das demais espécies. Com isso, além do chamado transporte passivo pela matriz polimérica, as MTFs incorporam mais um tipo de transporte, que é dado pela reação entre o componente de interesse e o agente complexante. Isso leva a um aumento simultâneo, tanto da seletividade quanto do fluxo de permeado (FERRAZ *et al.*, 2007).

O transporte facilitado torna mais eficiente a separação de muitas misturas consideradas de difícil separação, como a separação parafinas/olefinas. Essa separação conforme registra a literatura, ocorre usualmente por MTFs contendo prata como agente transportador, e que interage especificamente com a olefina (KIM *et al.*, 2004a; KIM *et al.* 2003., MERKEL *et al.*, 2003; PINNAU & TOY, 2001; POLLO *et al.*, 2012). A Tabela 2.2 mostra um exemplo desse substancial aumento, tanto na permeabilidade quanto na seletividade, para uma membrana de polioxazolina (POZ), contendo prata como agente transportador.

Tabela 2.2. Permeabilidade e seletividade da separação C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (50/50) em membrana de polioxazolina (POZ). Pressão de alimentação de 30 psig e temperatura de 25°C. (KANG *et al.*, 2009)

	Membrana de POZ	MTF de Ag <sup>+</sup> /POZ
Permeabilidade ao propeno (GPU)	0,1	10,8
Seletividade da mistura	0,97	52,0

Existem dois tipos de membranas de transporte facilitado: membranas líquidas suportadas e membranas com transportador fixo. As membranas líquidas suportadas são preparadas pela impregnação de uma solução, contendo o agente transportador, nos microporos de uma membrana, Figura 2.25. Essa solução é mantida nesses microporos por forças capilares (FAIZ & LI, 2012) e o transporte da olefina ocorre devido à movimentação do complexo agente transportador/olefina formado, através da solução impregnada no sentido do maior para o menor potencial químico de olefina.

A principal vantagem desse tipo de membrana é a maior solubilidade e difusividade dos componentes de interesse numa fase líquida, comparando a um meio sólido. A sua principal desvantagem advém da manutenção da estabilidade do sistema, uma vez que a solução impregnada deve ser mantida nos poros, fatores como a temperatura e pressão devem ser controlados a fim de evitar a evaporação ou remoção da solução contendo o agente transportador. Isso dificulta a sua aplicação industrial e, por isso, a atenção está voltada para a utilização de membranas com transportadores fixos para realizar a separação olefinas/parafinas (FAIZ & LI, 2012).

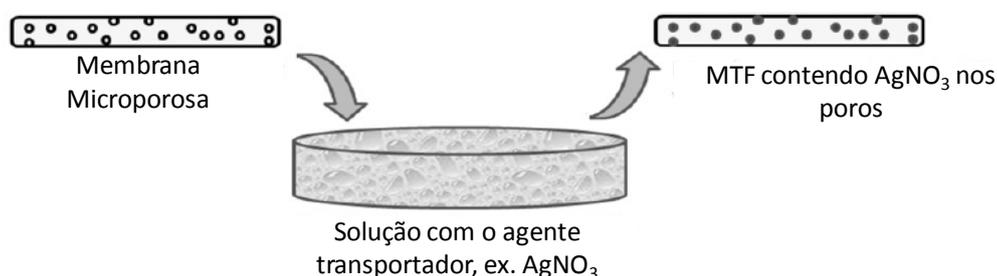


Figura 2.25. Ilustração do preparo das membranas líquidas suportadas (adaptada de FAIZ & LI, 2012)

As membranas eletrolíticas sólidas ou membranas com transportadores fixos são aquelas em que o agente transportador está dissolvido na matriz polimérica. O desenvolvimento desse tipo de membrana foi proposto na década de 80 como uma alternativa às membranas líquidas, na tentativa de contornar a sua baixa estabilidade.

Nas membranas de transportadores fixos, o agente transportador é disperso ou solubilizado no polímero matriz. Se for um sal, ele se dissocia em ânions e cátions. Os cátions e ânions interagem com a cadeia polimérica, onde devem se fixar. O polímero

utilizado para essa finalidade deve apresentar mobilidade segmental suficiente para que um sítio de agente transportador se aproxime de outro a fim de permitir o transporte da olefina através da membrana. (ALLCOCK, 1992; GRAY, 1991; FAIZ & LI, 2012).

Até o momento, existem poucos modelos desenvolvidos para descrever o transporte por MTF. O mecanismo de transporte mais aceito para explicar o transporte do permeante através da membrana com transportador fixo é o mecanismo de saltos, no qual a olefina reage com o agente transportador em um determinado sítio da cadeia e então “salta” para outro sítio transportador que ainda não reagiu. Nesse mecanismo, primeiramente um sal metálico, nitrato de prata, por exemplo, é dissolvido na matriz polimérica. O sal se dissocia em íons Ag<sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Os íons Ag<sup>+</sup> tendem a formar novas ligações com átomos do polímero que possam doar elétrons para estabilizar o íon Ag<sup>+</sup>, formando um sítio ativo. Em seguida, a molécula permeante (olefina) reage com o sítio e, devido à mobilidade segmental do polímero, suas cadeias são rearranjadas e quando dois sítios reativos se tornam próximos o suficiente, ocorre a transferência da olefina entre eles devido ao gradiente de potencial químico entre a alimentação e o permeado. Um novo rearranjo configuracional une outros dois sítios e os saltos do composto permeante continuam acontecendo até que ele seja transportado ao longo de toda a espessura da membrana até atingir o outro lado da membrana, onde a prata libera a olefina, como pode ser observado na Figura 2.26 (NOBLE, 1990; CUSSLER, 1989; ZOU; *et al.*2008)

A partir do modelo de dupla sorção, Noble propôs que o transporte do soluto, através da membrana de transporte facilitado contendo transportador fixo, ocorre por diferentes mecanismos de acordo com a região considerada na membrana. Desse modo, ele descreve o fluxo total de soluto através da membrana como uma contribuição da sorção e da difusão nessas diferentes regiões da membrana, como mostra a Eq. 2.40.

$$J = [D_{DD} + D_{DH}(1 - \theta)] \cdot \frac{dC_D}{dx} - \left[ D_{HH} + D_{HD} + D_{DH} \cdot \frac{C_D}{C_T} \right] \cdot \frac{dC_H}{dx} \quad \text{Eq. 2.40}$$

onde  $D_{HH}$  é a difusão da olefina que ocorre entre os sítios de agente transportador;  $D_{DH}$  é o salto difusional que ocorre entre uma região livre de agente complexante e um sítio;

$D_{HD}$  é o salto entre um sítio e uma região livre de agente complexante;  $D_{DD}$  é o transporte difusivo passivo;  $C_D$  é a concentração de olefina livre na matriz polimérica;  $C_H$  é a concentração de soluto adsorvido nos sítios ativos, formando o complexo soluto-transportador;  $\theta$  é a fração de sítios ocupados, que é a razão entre  $C_H$  e a concentração total  $C_T$ . Segundo Noble, a concentração  $C_H$  pode ser estimada a partir da isoterma de Langmuir, pressupondo-se que a reação de complexação seja capaz de atingir o equilíbrio (NOBLE, 1990, 1991, 1992). O modelo de Noble oferece uma visão detalhada do transporte do soluto através de uma matriz polimérica que contém transportador fixo. No entanto, o número de parâmetros a ser estimado é elevado, dificultando a sua aplicação prática.

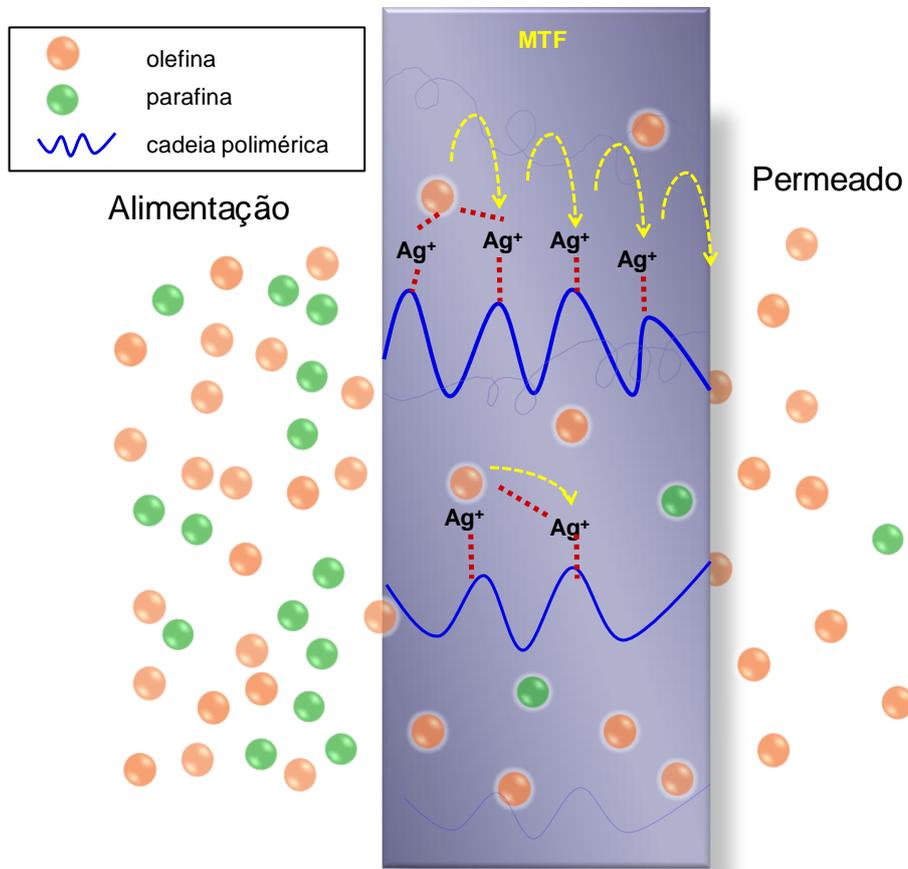


Figura 2.26. Representação do transporte através de uma MTF com transportador fixo.

#### 2.4.1 Interações presentes nas MTF

A possibilidade de um metal atuar como agente transportador depende da intensidade da reação de complexação  $\pi$  entre a olefina e o agente transportador

metálico. As moléculas de olefina doam elétrons  $\pi$  do orbital ocupado 2p para o orbital vazio do íon transportador para formar ligações  $\sigma$ ; ao mesmo tempo os elétrons do orbital d do íon transportador são transferidos para o orbital antiligante vazio  $\pi^*$ -2p da olefina, Figura 2.27. (SAKAKI, 1973; MUHS & WEISS, 1962; KIM *et al.*, 2004b). A intensidade e a magnitude desta complexação são determinadas por vários fatores, dentre os quais se destacam: a interação entre o agente transportador e a olefina; a interação íon transportador- ânion do sal usado e a interação íon transportador/matriz polimérica.

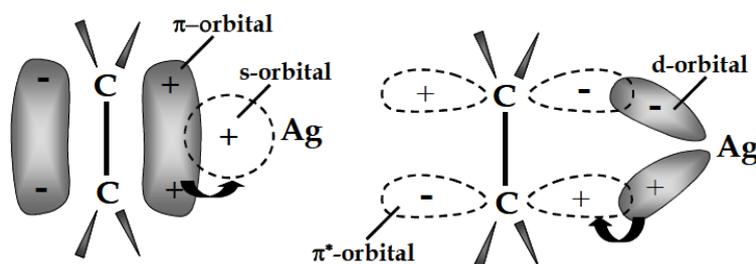


Figura 2.27. Representação esquemática da complexação  $Ag^+$  - olefina (FERRAZ *et al.*, 2007).

#### 2.4.1.1 Interação agente transportador- olefina

Sabe-se que os metais que apresentam elevada eletronegatividade, atraem mais os elétrons para si e levam a ligações mais fortes. Entretanto, se a eletronegatividade do metal é extremamente elevada, o metal não é adequado para ser usado como agente transportador devido à reação de complexação não ser suficientemente reversível. Por outro lado, se a eletronegatividade é muito baixa, o metal se torna impraticável para ser utilizado como agente carreador devido à fraca interação com a olefina. Para reações reversíveis, a faixa preferível de eletronegatividade dos metais de transição está entre 1,6 e 2,3 (KANG *et al.*, 2001).

#### 2.4.1.2 Interação entre o íon transportador e seu contra íon

A interação existente entre o íon transportador e seu contra íon deve ser controlada para que o transporte ocorra de maneira eficiente. Metais com baixa energia de rede são preferíveis, pois isto evita que o ânion forme ligações fortes com o cátion, o que favorece a interação olefina/agente transportador. Energias de rede abaixo de  $1.000 \text{ kJ mol}^{-1}$  são recomendadas para o transporte facilitado, como é o caso do sal

Parte III: estado da arte da separação de C<sub>3</sub> por membranas de transporte facilitado

triflato de prata AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, usado nos experimentos desta tese, que possui energia de rede de 719 KJ mol<sup>-1</sup> (KANG *et al.*, 2001).

#### 2.4.1.3 Interação entre o transportador e a matriz polimérica

A estabilidade da solvatação do íon transportador depende da polaridade do polímero. Um polímero com elevada polaridade aumenta a interação com o íon transportador e melhora a estabilidade da solvatação. A magnitude da polaridade do polímero pode ser expressa em termos de sua constante dielétrica (à temperatura ambiente). Polímeros que possuem constante dielétrica acima de 2,7 têm grande chance de atuarem como matriz para membranas eletrolíticas no transporte facilitado. No entanto, polímeros com polaridade muito elevada cooperam para a indesejável redução dos íons prata, que leva à perda de seletividade da membrana (KANG *et al.*, 2001).

#### 2.4.2 Estado da arte em MTF contendo prata como agente transportador

A separação de olefinas/parafinas usando um polieletrólito contendo íons de prata foi introduzida primeiramente por PINNAU, TOY e CASILLAS em 1997 e se desenvolveu, nos anos seguintes, com a publicação de vários trabalhos por esses autores. Atualmente, esse tema tem sido amplamente explorado por KANG, KIM e colaboradores na Coreia do Sul. Seus trabalhos buscam associar as melhores condições de síntese e materiais para a produção de MTF que sejam estáveis por longos períodos de uso e viabilizem uma eficiente separação propeno/propano.

Em 1999, o laboratório de membranas (PAM) na UFRJ/COPPE iniciou os estudos da separação propeno/propano por meio das membranas de transporte facilitado. Utilizando poliuretano (PU) como matriz polimérica, DUARTE (2003) realizou um sistemático estudo de polieletrólitos de PU contendo diferentes sais de prata, visando a melhoria do desempenho para o transporte de propeno. Posteriormente, com a tese de doutorado de POLLO (2008) e a patente depositada por HABERT e colaboradores (2012), o grupo de membranas da COPPE/UFRJ desenvolveu uma membrana de poliuretano contendo nanopartículas de prata como agente transportador (PUAg), que apresenta notável melhoria, tanto da permeabilidade quanto na seletividade e se destaca por manter-se estável por longos períodos de uso.

Após esse breve panorama que, de modo geral, situa historicamente os avanços das MTF na separação propeno/propano, serão destacados a seguir, alguns trabalhos da literatura que evidenciam os principais fatores que afetam o transporte de propeno e propano por MTF, bem como as limitações desses materiais e as alternativas utilizadas pelos autores para superá-las.

KIM e colaboradores (2002a) estudaram o efeito da concentração de diferentes sais de prata na permeabilidade do propeno e do propano em membrana de POZ. Os autores observaram que o aumento da concentração de sal de prata (triflato de prata, tetrafluorborato de prata ou perclorato de prata) causou, inicialmente, uma redução na distância entre as cadeias (*d-spacing*) devido à formação de uma rede de ligações coordenadas entre o íon transportador e as cadeias de polímero. No entanto, em composições molares acima de 0,25 de sal de prata, o espaçamento entre as cadeias aumenta, o que segundo os autores está associado às repulsões eletrostáticas entre os ânions livres, como pode ser observado na Figura 2.28.

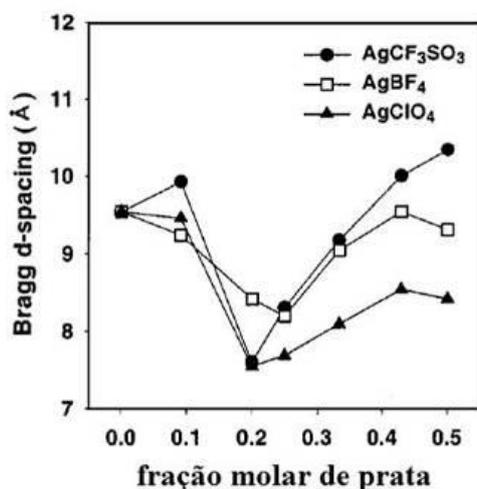


Figura 2.28. Relação entre a fração de agente complexante e o *d-spacing* em uma membrana de POZ/sal de prata (adaptado de KIM *et al.*, 2002a)

No trabalho de KIM (2002b), pode-se observar, através da Tabela 2.3 que a adição de 25% de agente transportador a uma membrana de polivinilpirrolidona eleva a permeância do propeno de 0,032 GPU para 1,0 GPU e a seletividade aumenta de 1,0 para 80. Pode-se observar também que o aumento da concentração de Ag<sup>+</sup> no sistema leva inicialmente a um grande aumento da seletividade ideal, atingindo cerca de 7.200. No entanto, por conta do aumento do espaçamento entre as cadeias, devido às repulsões

Parte III: estado da arte da separação de C<sub>3</sub> por membranas de transporte facilitado

eletrostáticas entre os ânions livres, ocorre uma redução da seletividade ideal com o aumento da concentração de Ag<sup>+</sup>, chegando a 11 para uma concentração de Ag<sup>+</sup> de 0,75.

Tabela 2.3. Permeância do C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e do C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> em membrana de PVP, contendo AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> como agente transportador (KIM *et al.*, 2002b)

Fração molar de Ag <sup>+</sup>	Permeância (GPU)		Seletividade
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\alpha_{C_3H_6/C_3H_8}$
0,00	0,032	0,032	1
0,25	0,012	1,000	80
0,33	0,005	7,500	2.000
0,50	0,004	32,00	7.200
0,67	0,530	44,00	83
0,75	4,800	53,00	11

Além da concentração de agente transportador, muitos autores buscaram analisar o melhor sal a ser usado como agente transportador de olefina. DUARTE (2003) avaliou a permeabilidade de propano e propeno puros em MTF, testando dois sais: o triflato de prata, AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (20% m/m), e o hexafluorantimoniato de prata, AgSbF<sub>6</sub> (20% m/m), em matriz polimérica de poliuretano. A Tabela 2.4 mostra que a presença dos sais de prata causam um aumento considerável na seletividade ideal do sistema. Os autores observaram também que a membrana de PU/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> apresentou maiores permeabilidade e seletividade, comparado ao AgSbF<sub>6</sub>. Isso está associado ao tamanho do contra-íons triflato, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que é um ânion maior que o hexafluorantimoniato, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>. O uso de contra-íons volumosos favorece a solvatação do sal na membrana, isso torna o íon Ag<sup>+</sup> mais disponível para interagir com as moléculas de propeno. Esse resultado foi confirmado pelo ensaio de condutividade iônica, em que o sal triflato de prata apresentou condutividade maior que o sal AgSbF<sub>6</sub> (Figura 2.29), o que fornece fortes indícios de que a prata presente no sal triflato de prata age como um agente transportador mais eficiente.

Tabela 2.4. Propriedades de transporte das membranas de PU e PU contendo sais de prata. Temperatura do teste: 25°C e pressão de alimentação: 2 bar (DUARTE, 2003)

Membrana	Permeabilidade (Barrer)		$\alpha_{idealC_3H_6/C_3H_8}$
	Propeno	Propano	
PU puro	191,5	91,6	2,10
PU/AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (20% w/w)	188,1	18,0	10,4
PU/AgSbF <sub>6</sub> (20% w/w)	50,10	7,70	6,50

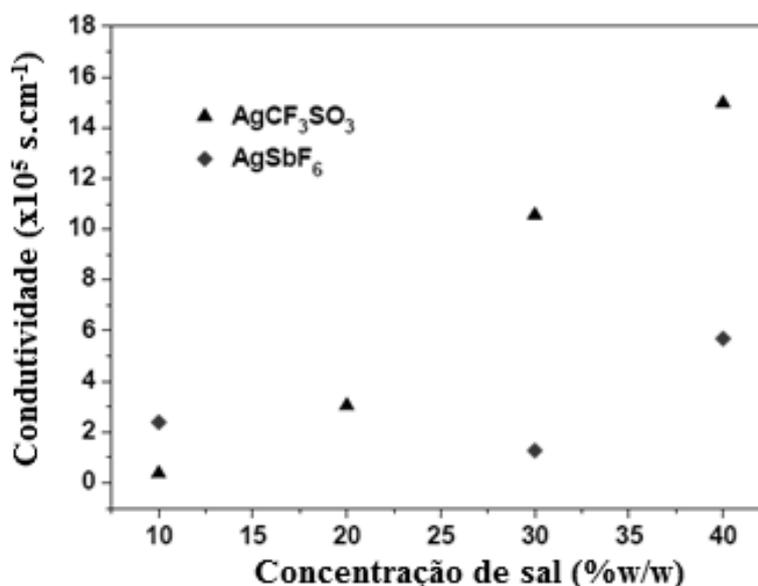


Figura 2.29. Condutividade iônica em atmosfera de propeno para as membranas contendo AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> e AgSbF<sub>6</sub> (DUARTE, 2003).

Outro aspecto que muitos autores avaliam é o tipo de polímero a ser usado como polieletrólito nas MTFs. De modo geral, na constituição de um polieletrólito, o polímero deve apresentar heteroátomos (KIM *et al.*, 2000; 2003) ou grupos doadores de elétrons (KIM *et al.*, 2004a), comportando-se como um solvente de alta massa molar, dissolvendo o sal através da formação de ligações coordenadas com os íons prata. A melhor configuração matriz/sal de prata é aquela na qual a interação entre a matriz polimérica e os íons prata seja fraca o suficiente para permitir que a prata forme um complexo com a olefina. Se a interação entre o polímero e o íon prata for muito forte, a olefina não poderá ser transportada, pois todos os sítios do agente transportador estarão ocupados pelo polímero. Além disso, essa elevada interação polímero/Ag<sup>+</sup> pode contribuir para uma das principais deficiências das membranas de transporte facilitado

Parte III: estado da arte da separação de  $C_3$  por membranas de transporte facilitado

contendo sais de prata, a redução dos íons prata a prata metálica. Isso decorre mediante a exposição da membrana à luz e pela ação de algum agente redutor presente no sistema. Isso leva ao escurecimento da membrana e a perda da estabilidade mecânica, tornando-as quebradiças ao longo do tempo (Figura 2.30) e causando a perda de seletividade da mesma, como pode ser observado na Tabela 2.5 (SEKHON *et al.*, 1995; JOSE *et al.*, 2002; KANG *et al.*, 2009)

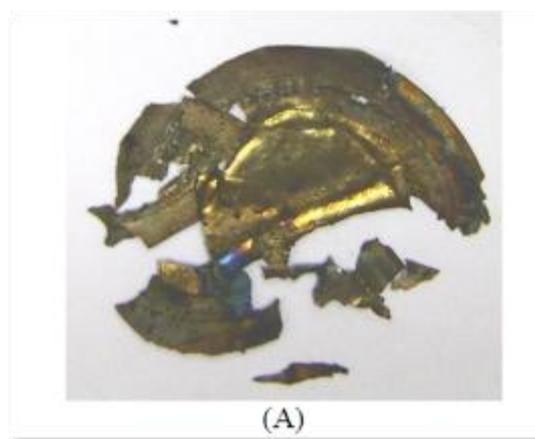


Figura 2.30. Fotografia de uma membrana que sofreu degradação após a redução dos íons prata. Membrana de PU contendo sal triflato de prata (POLLO, 2008)

Tabela 2.5. Desempenho das membranas de polietiloxazolina (POZ) contendo  $Ag^+$  (KANG *et al.*, 2009)

MTF de $Ag^+$ /POZ		
Tempo (dias)	Permeabilidade de propeno na mistura (GPU)	Seletividade da mistura (50/50) propeno/propano
0	10,8	52,0
1	8,7	46,4
2	7,3	39,3
3	6,8	35,9
10	3,5	12,0
14	2,9	8,10

Na busca por melhores desempenhos das MTFs, muitos autores têm utilizado aditivos, como aminoácidos e agentes plastificantes para evitar a redução da prata, bem

como para diminuir a interação entre o íon prata e seu contra-íon e aumentar a complexação da prata com a olefina (KANG *et al.*, 2003, 2005; JOSE *et al.*, 2001, 2002). No entanto, o que se observa na literatura é que o uso desses aditivos aumenta o grau de complexidade do controle necessário na síntese para que o desempenho da membrana melhore e se mantenha por longos períodos de tempo. Além disso, o uso desses aditivos elevaria o custo de produção dessas membranas.

#### 2.4.2.1 *Uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores*

KANG e colaboradores (2004) observaram que a seletividade do propeno em membranas de polioxazolina (POZ) contendo sais de prata reduziu-se de 52 para 21 por conta da redução dos íons prata. No entanto, esse valor se manteve constante por cerca de 150h, não ocorrendo a degradação da membrana. Os autores observaram que ao longo desse período houve o crescimento de nanopartículas de prata com tamanhos entre 14 e 75 nm. Observou-se que, embora a seletividade tivesse sido reduzida de 52 para 21, este valor se manteve constante por um longo período de uso, dando indícios de melhora na estabilidade da membrana devido à formação de nanopartículas de prata.

Em outro trabalho, KANG e colaboradores (2009) compararam os resultados de permeabilidade e seletividade de mistura de gases propano e propeno (50/50) em membranas de POZ contendo sal de prata ou nanopartículas de prata. Como se pode observar na Tabela 2.6, a permeabilidade e a seletividade das membranas contendo nanopartículas de prata, embora menores, se mantiveram constantes por até 14 dias, enquanto na membrana contendo os íons Ag<sup>+</sup>, a seletividade se reduziu bruscamente.

Tabela 2.6. Desempenho das membranas de polioxazolina (POZ) contendo Ag<sup>+</sup> e contendo nanopartícula de prata (KANG *et al.*, 2009)

Tempo (dias)	POZ/Ag <sup>+</sup>		POZ/ NPsAg	
	Permeabilidade de propeno na mistura (GPU)	Seletividade da mistura	Permeabilidade de propeno na mistura (GPU)	Seletividade da mistura
0	10,8	52,0	2,2	18,8
1	8,7	46,4	2,2	18,9
2	7,3	39,3	2,3	19,1
3	6,8	35,9	2,2	18,9
10	3,5	12,0	2,2	18,9
14	2,9	8,1	2,2	18,9

Nanopartículas metálicas apresentam propriedades que dependem do tamanho e da forma da partícula. Estas propriedades são de grande interesse em áreas como: a catálise, a eletrônica e em atividade antibacteriológica. O controle do tamanho e da distribuição de tamanho destas nanopartículas é uma importante ferramenta na obtenção das propriedades desejadas. O método de síntese, o uso de agentes redutores e agentes estabilizantes são variáveis utilizadas para controlar tanto o tamanho quanto a distribuição dessas nanopartículas (YEO *et al.*, 2003, ZHANG *et al.*, 2004, 2006).

Para que as nanopartículas de prata atuem como agentes transportadores de olefinas, a sua superfície deve apresentar cargas parciais positivas (Figura 2.31). O ajuste do tamanho das nanopartículas, da forma e do meio que as circundam, controlam a intensidade da energia de ligação das olefinas com a superfície das nanopartículas (KANG *et al.* 2007; 2008; CHAE *et al.* 2011). POZUN e colaboradores (2011) buscaram identificar as propriedades das nanopartículas de prata que contribuem para sua singularidade ao serem usadas em membranas na separação olefina/parafina. Estes autores realizaram estudos teóricos avaliando a quimisorção das olefinas nas nanopartículas de diferentes metais, de diferentes tamanhos, usando simulação computacional. Segundo estes autores, o aumento do tamanho da partícula causa aumento da área superficial total das faces e permitem um estado de melhor

deslocalização da carga parcial positiva, tornando a quimisorção entre a olefina e a nanopartícula mais fraca, como mostra a Tabela 2.7 em que pequenas nanopartículas ligam-se mais fortemente à molécula de eteno.

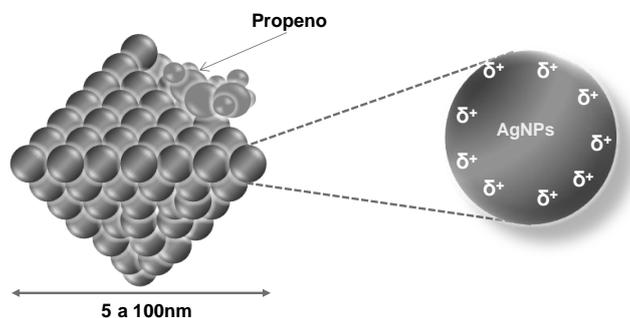


Figura 2.31. Esquema da ligação formada entre a olefina e a nanopartícula de prata

Tabela 2.7. Energia de ligação (eV) com o eteno na face 111 de nanopartícula de diferentes metais formado por 38, 79 e 140 átomos (POZUN *et al.* 2011)

	NP-38	NP-79	NP-140
<b>Ni</b>	0,94	0,73	0,77
<b>Pd</b>	0,65	0,74	0,75
<b>Pt</b>	1,35	1,24	0,99
<b>Ag</b>	<0,05	<0,05	<0,05
<b>Au</b>	<sup>a</sup>	0,25	0,10

*a- a partícula ficou deformada*

Ainda na Tabela 2.7, comparado a outros metais, as nanopartículas de prata apresentam valores de quimisorção menores que 0,05. Modelos analíticos têm demonstrado que valores de quimisorção baixos são preferíveis em membranas e que a quantidade de área superficial ativa é um fator crucial, pois favorece a ocorrência do transporte da olefina entre os sítios de modo reversível, não permitindo que a olefina fique "presa" à nanopartícula de prata. Deste modo, as membranas contendo nanopartículas de prata são preferíveis às de outros metais de transição. Este resultado indica que a seletividade encontrada nas nanopartículas de prata é originada da formação de sítios de ligações sub coordenadas entre a prata e a olefina. (POZUN & HENKELMAN, 2010).

Várias técnicas podem ser utilizadas para a obtenção das nanopartículas de prata, e o esquema abaixo mostra, de maneira resumida, as três técnicas mais empregadas na obtenção das mesmas. A primeira é a redução do íon  $Ag^+$  por agentes redutores como borohidretos, citratos e ascorbatos. Essa técnica leva usualmente à formação de aglomerados de partículas ou a partículas de prata muito grandes, sendo necessário o uso de agentes estabilizadores como o polivinilpirrolidona (PVP) ou polietilenoglicol (PEG) para melhorar a dispersão das nanopartículas. Outro método é a síntese de nanopartícula de prata em miniemulsão, onde a redução dos íons  $Ag^+$  é controlada pela interface. Por esse método obtêm-se partículas com tamanhos mais controlados, no entanto o uso de uma grande quantidade de solvente e surfactante, e a necessidade de um processo de purificação elevam o custo da obtenção desse material. A técnica que mais se destaca por apresentar melhores resultados é a fotoredução dos íons  $Ag^+$  utilizando irradiação ultravioleta visível (UVvis), esta técnica permite a formação de nanopartículas menores (KHOLUD *et al.*, 2010).

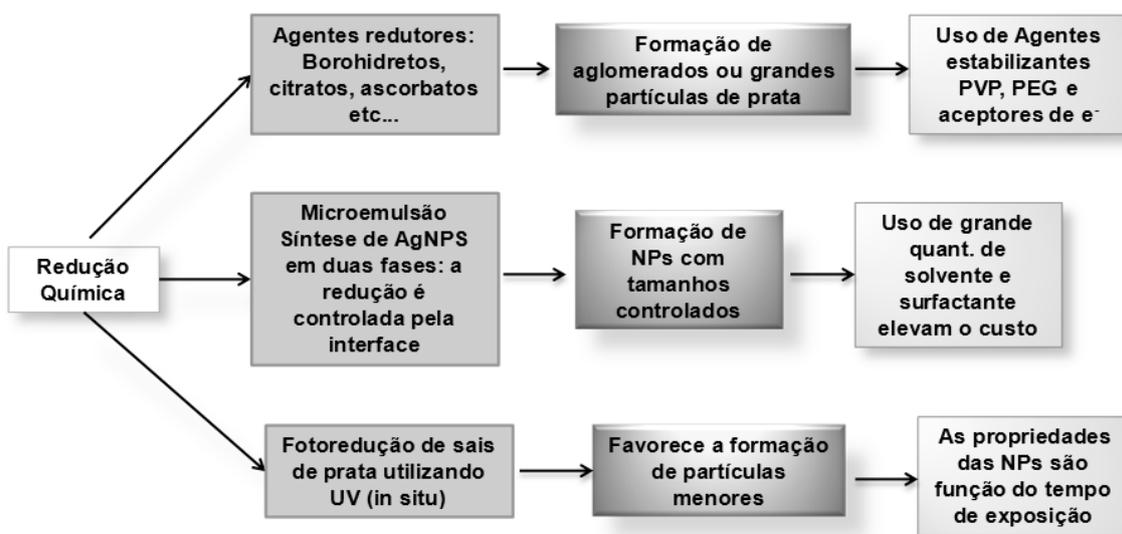


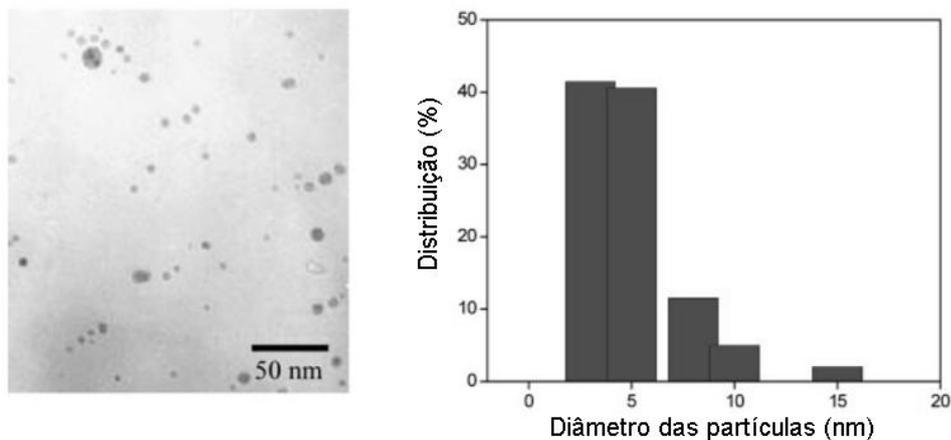
Figura 2.32. Resumos das técnicas empregadas na obtenção das nanopartículas de prata

KIM e colaboradores (2006) avaliaram o efeito da matriz polimérica na taxa de redução por UVvis dos íons prata. Os autores analisaram três polímeros diferentes: o polivinilpirrolidona (PVP), o poli(vinil metil cetona) (PVMK) e o polimetilmetacrilato (PMMA) e usaram o sal  $AgBF_4$  como precursor na formação das nanopartículas de prata. Por meio de espectroscopia UV e microscopia de transmissão, os autores observaram que a taxa de redução do íon  $Ag^+$  para nanopartícula de Ag, seguiu a

### Parte III: estado da arte da separação de $C_3$ por membranas de transporte facilitado

seguinte ordem  $PVP > PVMK > PMMA$ . O tamanho e a distribuição de tamanho das partículas mostrou a ordem inversa, como pode ser observado na Figura 2.33. Isso ocorre porque a força de interação entre os íons de prata e os polímeros seguiu a mesma ordem ( $PVP > PVMK > PMMA$ ) e a força de interação entre os íons de prata e seus contraíons exibiram a ordem inversa. A forte interação entre os íons prata e os contraíons limita a abordagem do átomo de oxigênio da carbonila do polímero com a prata, o que resulta em uma menor taxa de formação de nanopartículas de prata. Além disso, a forte interação entre o polímero e os íons de prata irá levar a uma fraca interação entre os íons prata e os seus contraíons, resultando numa maior concentração de íons prata livres, tal como foi verificado pelos autores por espectroscopia. Íons prata livres, que incluem íons livres, pares de íons, e agregados iônicos de ordem superior, são mais facilmente convertidas em nanopartículas menores e monodispersas (PASTORIZA,1999). Deste modo, o complexo com PVP que contém uma maior concentração de íons de prata livres produz as menores nanopartículas de prata e uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita.

(a) PVP/AgBF<sub>4</sub>



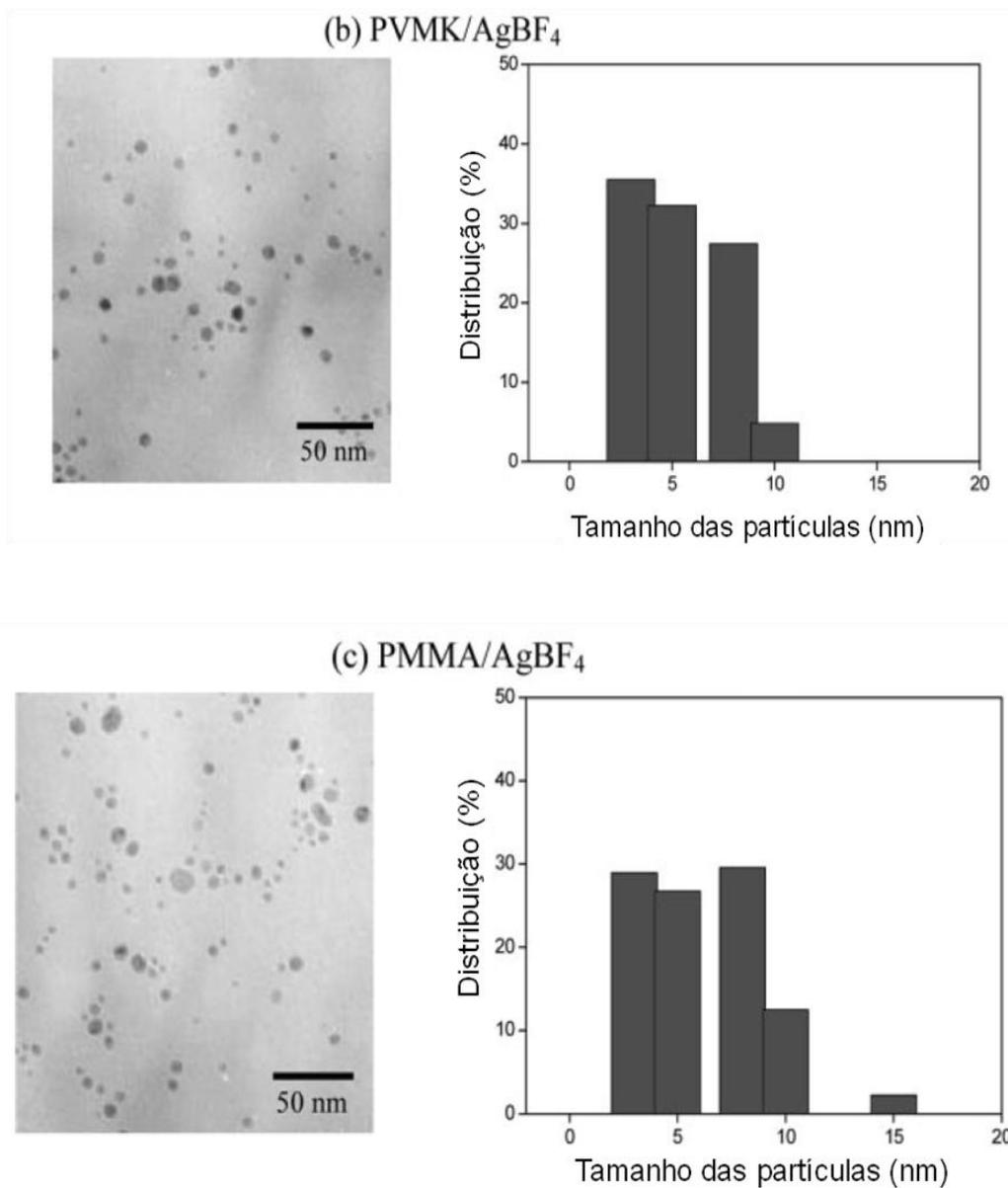


Figura 2.33. Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão e distribuição do tamanho das partículas de prata formadas para diferentes polímeros (adaptado de KIM *et al.*, 2006).

KANG e KANG (2011) estudaram o desempenho da separação propeno/propeno por transporte facilitado utilizando nanopartículas de prata estabilizadas por polivinilpirrolidona (PVP) reticulada. As nanopartículas de prata foram preparadas pela redução dos íon prata, usando o sal  $AgNO_3$ , e PVP como estabilizante. A solução foi irradiada com raios  $\gamma$ , que promoveram a redução dos íons  $Ag^+$  à prata metálica  $Ag^0$ . Em seguida, a solução contendo  $Ag^0$  foi misturada à solução polimérica (POZ) e espalhadas

### Parte III: estado da arte da separação de $C_3$ por membranas de transporte facilitado

em suporte microporoso de polissulfona. É possível observar na micrografia de transmissão (Figura 2.34) que as nanopartículas de prata estão dispersas uniformemente e não há agregação de partículas. A Figura 2.35 mostra a seletividade e a permeabilidade da mistura propeno/propano por longos períodos de uso. Observa-se que a seletividade alcançada pelos autores ficou em torno de 21 e a permeabilidade foi de 1,3 GPU. Segundo os autores, esses resultados mostraram que o transporte foi facilitado pela ação das nanopartículas de prata, isto é, pela interação do propileno com a superfície das nanopartículas de prata, uma vez que a seletividade para as membranas de POZ pura foi próximo de 1 para a mesma separação. Além disso, a membrana manteve seu desempenho por até 14 dias.

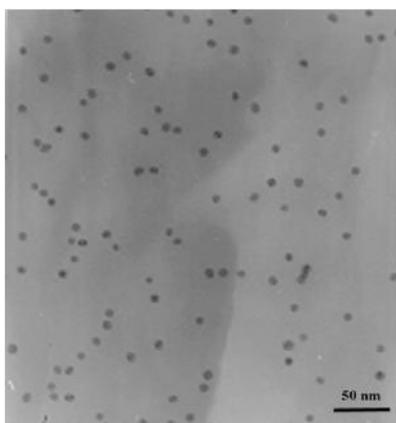


Figura 2.34: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata em matriz de PVP (0,53:0,47) (PVP:Ag) (KANG & KANG, 2011)

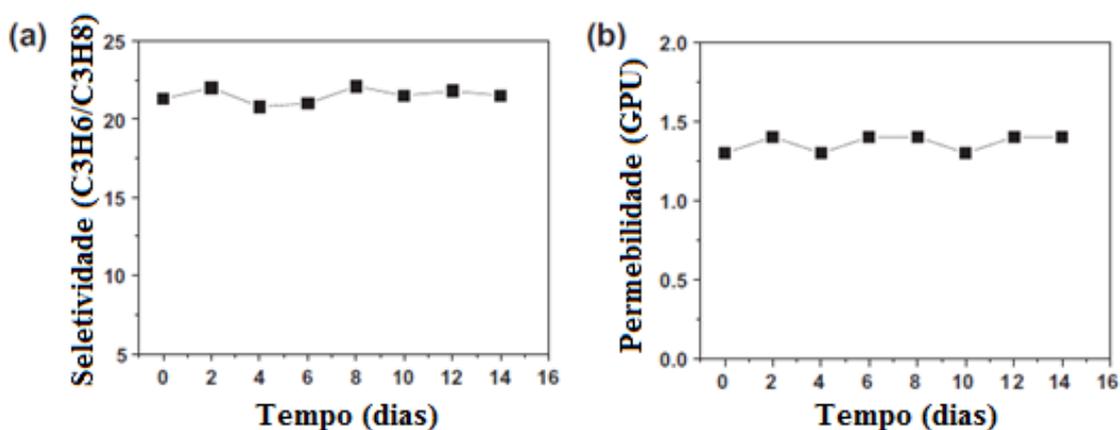


Figura 2.35: Comportamento da seletividade (a) e da permeância ao (b) longo do tempo (KANG & KANG, 2011)

O mecanismo de proteção das nanopartículas de prata por PVP utilizado pelos autores supracitados está descrito no trabalho de ZHANG e colaboradores (1996) que mostram que a estabilização das nanopartículas passa por três etapas, como mostra a Figura 2.36. A primeira é a doação de par de elétrons do oxigênio e do nitrogênio para os orbitais do íon prata e a formação do complexo coordenado dos íons  $Ag^+$ /PVP. Em seguida, o PVP promove a nucleação da prata metálica, uma vez que o complexo íon  $Ag^+$ /PVP formado é mais facilmente reduzido a  $Ag^0$  que os íons  $Ag^+$  puro. Na terceira etapa, o PVP atua evitando a aglomeração das partículas de  $Ag^0$  como resultado do impedimento estérico que o PVP exerce. No entanto, segundo estes mesmos autores, o uso de agentes estabilizante deve ser utilizado até certo limite, pois um excesso de PVP poderia causar o enrijecimento da membrana e a consequente perda de permeabilidade.

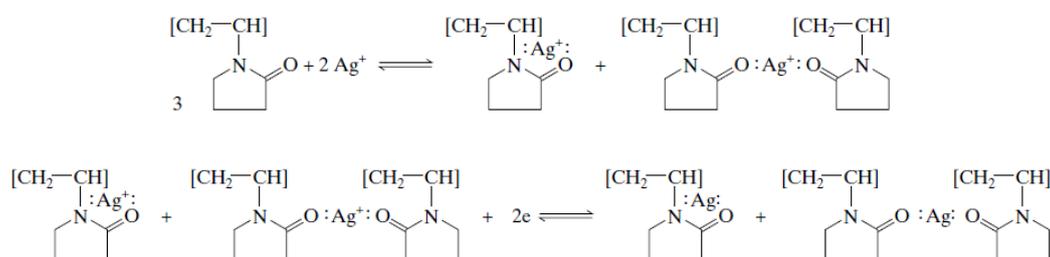


Figura 2.36: Reações de complexação  $Ag^+$ /PVP (ZHANG *et al.*, 1996).

#### 2.4.2.2 Uso de poliuretano como matriz de membranas de transporte facilitado

Os poliuretanos constituem uma família de polímeros que apresentam a função uretana, com uma estrutura segmentada, originada da reação de um isocianato (di ou polifuncional) responsável pela rigidez do material, de um poliálcool responsável pela flexibilidade e de outros reagentes como extensores de cadeia e agentes de cura (Figura 2.37). O poliuretano apresenta uma excelente capacidade de quelação com as nanopartículas de prata devido à presença, tanto de um átomo de oxigênio carbonílico quanto átomos de nitrogênio da amina no segmento rígido, o que sugere o uso potencial do PU como matriz para o crescimento de nanopartículas de prata para serem usadas nas MTFs, sem a necessidade de aditivos para evitar a agregação das partículas (CIOBANU *et al.*, 2010).

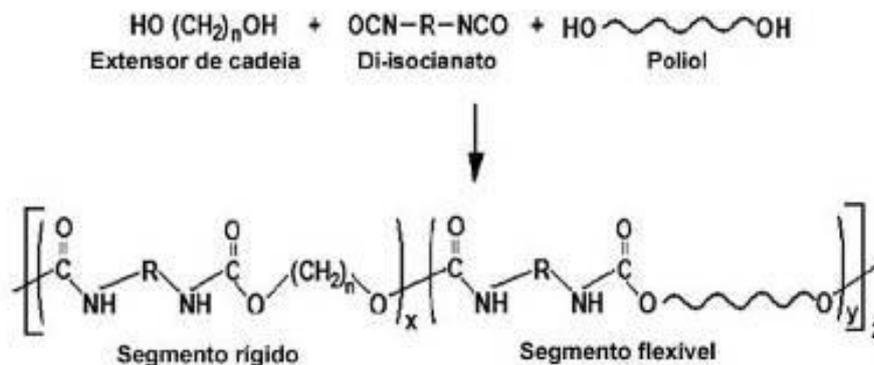


Figura 2.37. Reação de produção de poliuretano elastomérico (TPU)

POLLO (2008) sintetizou membranas contendo nanopartículas de prata produzidas *in situ* a partir da solução polimérica de PU contendo o sal triflato de prata ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ) como precursor. Nesse trabalho, o sal  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  foi solubilizado e adicionado a uma solução de poliuretano (PU). Em seguida, a mistura foi espalhada sobre um suporte poroso de Nylon e posteriormente, os íons  $\text{Ag}^+$  foram reduzidos a  $\text{Ag}^0$  por irradiação de raios UV. Com isso, as nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  cresceram *in situ* na matriz polimérica, sem a necessidade do uso de aditivos ou agentes estabilizantes. As propriedades de transporte dessas membranas foram avaliadas para concentrações de sal de prata de 35% m/m (MNp\_insitu35) e 55% m/m (MNp\_insitu55). Foram avaliadas a permeação de propeno e propano puros e a sua seletividade ideal, na pressão de alimentação de 4 bar e na temperatura de 25 °C. Observa-se na Tabela 2.8 que tanto a permeabilidade quanto a seletividade ao propeno aumentaram significativamente com a concentração de prata na membrana, demonstrando o grande potencial destas membranas no transporte facilitado de propeno.

Tabela 2.8. Propriedades de transporte das membranas de PU e PU contendo nanopartículas de prata a 4 bar e 25°C (POLLO, 2008)

Membrana	Permeabilidade (GPU)		Seletividade
	Propeno	Propano	Propeno/Propano
Ny_PU-2	0,052	0,025	2,1
MNp_insitu35	1,15	<0,01 <sup>a</sup>	>115
MNp_insitu55	4,02	<0,01 <sup>a</sup>	>402

<sup>a</sup> Permeabilidade ao propano é menor que 0,01 GPU, limite de detecção do equipamento de medida

### Parte III: estado da arte da separação de $C_3$ por membranas de transporte facilitado

Os ensaios de permeabilidade e seletividade de longa duração, Figura 2.38 (a) e (b) respectivamente, revelaram que a permeabilidade e seletividade das membranas mantiveram-se elevadas e praticamente constantes em todo o intervalo de tempo analisado. Além disso, por meio da microscopia eletrônica de varredura, observou-se que as nanopartículas produzidas estavam na ordem de 50 nm e apresentaram boa dispersão, como pode ser visto na Figura 2.39.

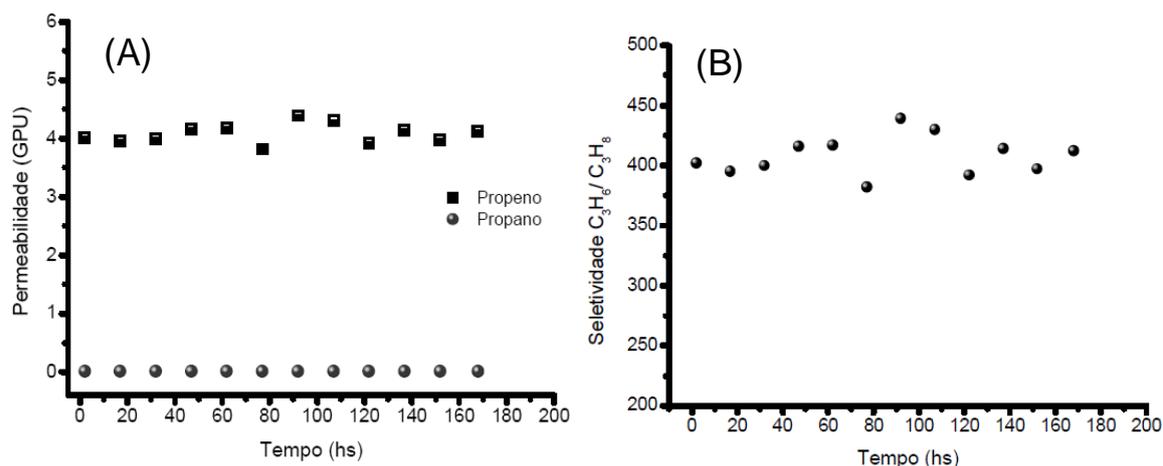


Figura 2.38. Valores de permeabilidade ao propeno e propano(A) e seletividade ideal (B) nos testes de longa duração da membrana com 55% de prata ( $\Delta P = 4$  bar e  $T = 25$  °C). (POLLO, 2008)

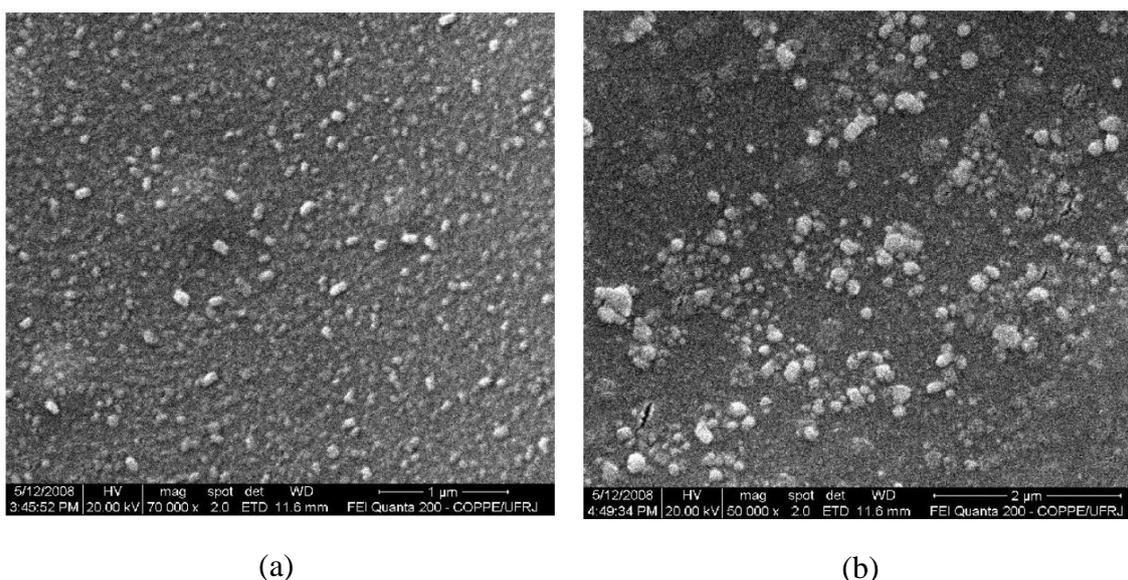


Figura 2.39: MEV da superfície da membrana de PU contendo nanopartícula de prata produzida com 35% de sal de Ag (a) e com 55% de sal de Ag (b) (POLLO, 2008).

#### 2.4.2.3 Efeito da plastificação de membranas de transporte facilitado

Além do problema da perda de desempenho e estabilidade das membranas de transporte facilitado devido à redução dos íons prata, outro aspecto limita atualmente o uso dessas membranas industrialmente, devido ao fenômeno da plastificação. A plastificação se caracteriza pela solubilização parcial da matriz polimérica na presença do penetrante, devido à forte interação existente entre eles. Isso faz com que haja um aumento tanto da permeabilidade da espécie de interesse quanto das outras espécies, reduzindo a capacidade seletiva da membrana.

Essa perda de desempenho da membrana só pode ser observada quando se avalia a seletividade da membrana em experimentos de permeação envolvendo mistura de gases, em que a seletividade real (razão das composições dos componentes no permeado e na alimentação (Eq. 2.2) difere da ideal, estimada pela razão das permeabilidades dos gases puros (Eq. 2.11).

A Figura 2.40 mostra as correlações seletividade vs permeabilidade (GPU) com dados coletados de alguns dos trabalhos desenvolvidos nos últimos anos na área de MTF contendo transportadores fixos para a separação propano/propeno. Fez-se uma análise desses resultados, separando-os em dois grupos: aqueles que registram a permeabilidade de propeno puros, e se referem a uma seletividade ideal, Figura 2.40 (a); e aqueles que mediram a permeabilidade do propeno em mistura propeno/propano (50/50), obtendo a seletividade real, como mostra a Figura 2.40 (b). Em todos os casos, os testes foram realizados em temperaturas próximas à ambiente.

Na Figura 2.40 (a) observa-se que a seletividade, para gases puros, é elevada, apresentando valores acima de 100 e atingindo um limite superior de 7.000 e uma permeabilidade de propeno em torno de 35 GPU. Comparando-se com os testes realizados com mistura de gases, Figura 2.40 (b), pode-se observar que as MTF apresentam seletividades muito inferiores, na faixa de 1 a 35, com limite superior de seletividade em torno de 130. Essa grande redução no limite superior da seletividade está associada ao fenômeno de plastificação.

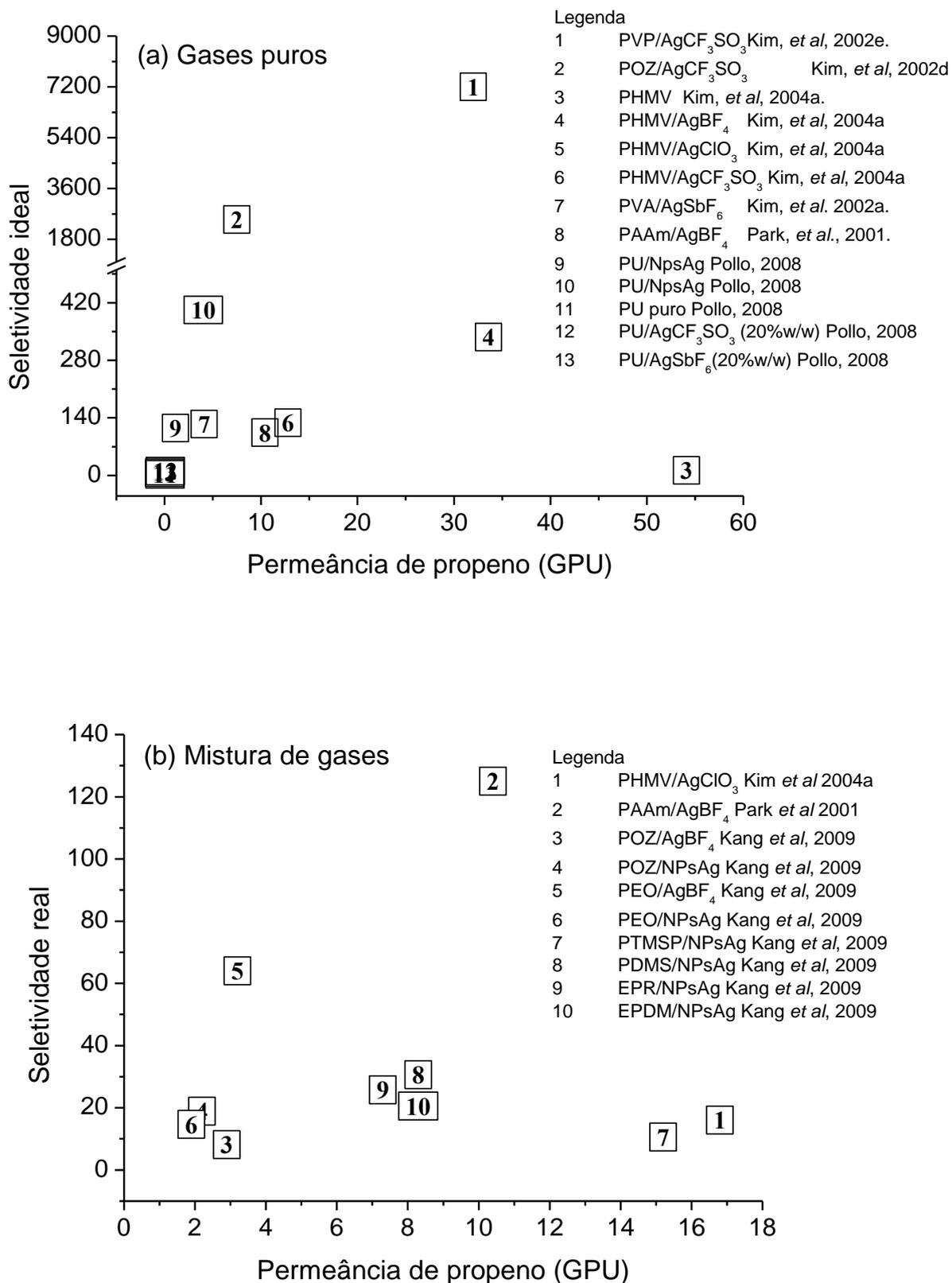


Figura 2.40. Correlação da seletividade com a permeabilidade de propeno em membranas de transporte facilitado para: (a) propeno e propano puros; (b) mistura de gases 50/50

KO e colaboradores (2009) estudaram a origem do efeito de plastificação observado no transporte facilitado de propeno em mistura propeno/propano, utilizando os sais  $AgBF_4$  e  $AgCF_3SO_3$  em matriz de polioxazolina (POZ). Na Figura 2.41, é possível observar que para 10% de propeno na alimentação, a seletividade do propeno é 240 para a membrana de POZ/ $AgBF_4$  e 105 para POZ/ $AgCF_3SO_3$ . Aumentando a composição de propeno, nota-se uma brusca redução da seletividade do sistema, associada a uma grande queda na temperatura de transição vítrea, como pode ser visto na Figura 2.42, pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), realizado em atmosfera de propeno. Esses resultados mostram que o aumento da concentração de propeno causou um inchamento do polímero. A consequência é a maior mobilidade segmental das cadeias poliméricas (redução da  $T_g$ ) e aumento da permeabilidade tanto do propeno, quanto do propano, causando a redução da seletividade das membranas.

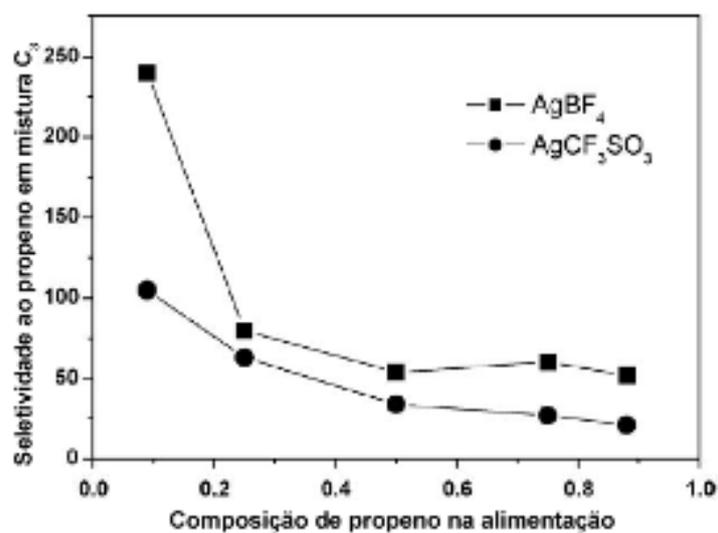


Figura 2.41. Seletividade real vs concentração de propeno na alimentação para diferentes sais de prata (adaptado de KO, 2009).

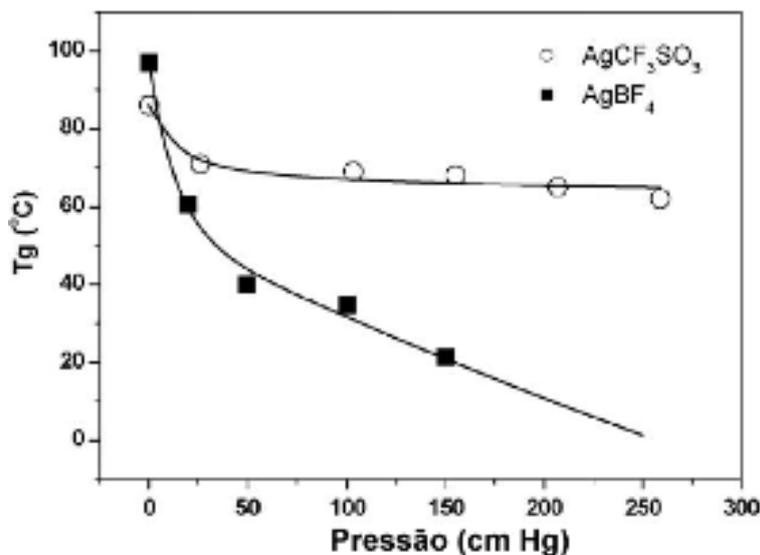


Figura 2.42. Comportamento da Tg da amostra de POZ/sal de prata com o aumento pressão de propeno (adaptado de KO, 2009).

O fenômeno da plastificação foi relatado também por POLLO (2008) nas membranas de PU contendo nanopartículas de prata, em concentrações de 35 e 55%. Como pode ser observada nas Figuras 2.43 (a) e (b), a permeabilidade do propeno aumenta com a pressão de propeno da alimentação. Nesse trabalho, observa-se também que a permeabilidade diminui com o aumento da temperatura e que esta queda na permeabilidade é mais acentuada para as pressões mais elevadas. Este comportamento é típico da permeação de vapores em membranas elastoméricas, onde a etapa de sorção é dominante. O propeno sorvido na membrana faz a matriz inchar resultando em um aumento tanto da solubilidade quanto da difusividade. Dois fenômenos podem ser observados: (i) aumento da solubilidade com a pressão; (ii) decréscimo da solubilidade com o aumento da temperatura (SHI *et al.*, 2006). Neste caso, a diminuição da solubilidade não foi compensada pelo aumento da difusividade com o aumento da temperatura, resultando na queda da permeabilidade. É possível que a redução na mobilidade segmental devido à presença de NPs torne a difusividade pouco sensível à temperatura na faixa estudada e, portanto, apenas modificações no processo de sorção determinariam a tendência do comportamento da permeabilidade com o aumento da temperatura.

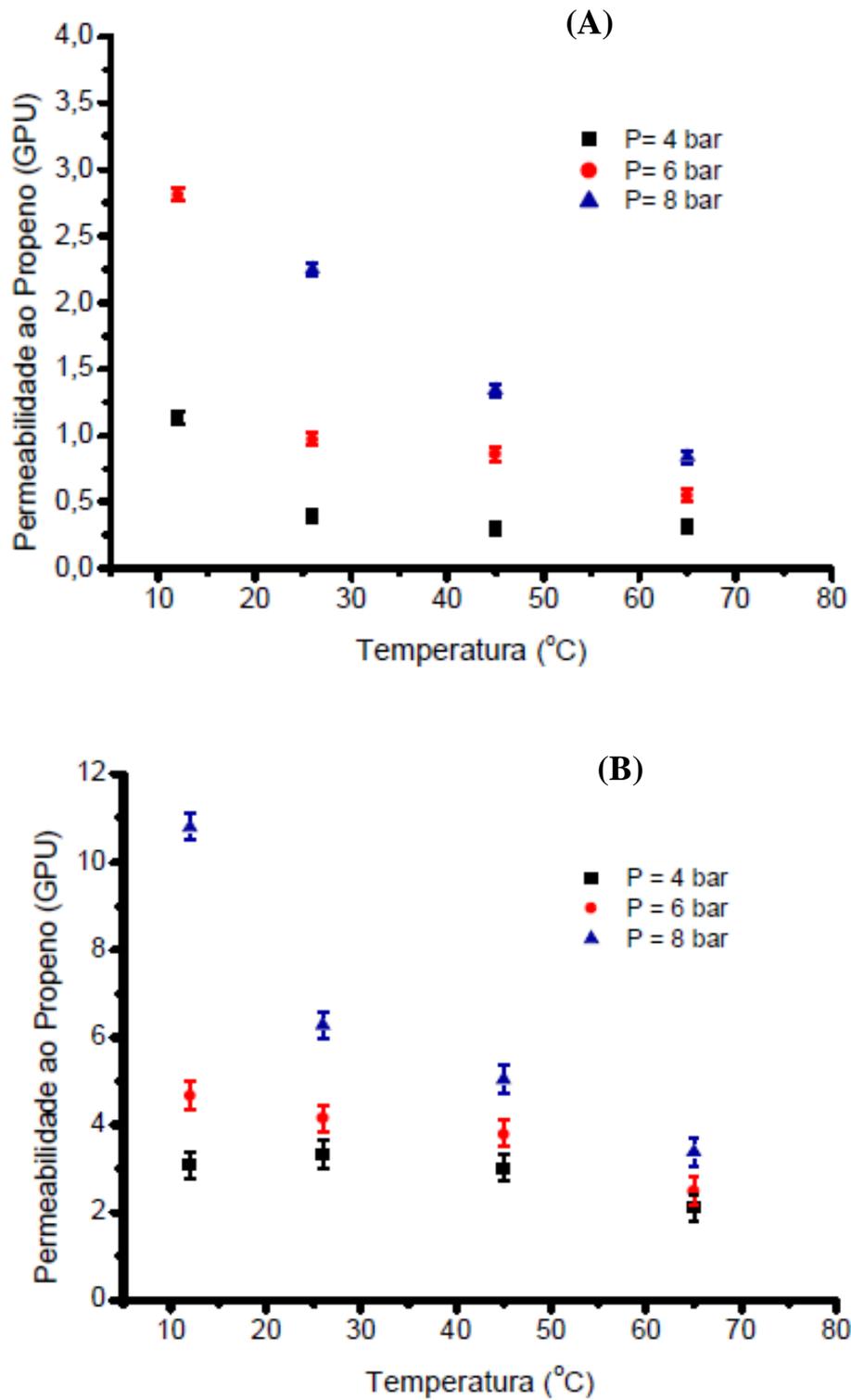


Figura 2.43. Variação da permeabilidade ao propeno puro em função da temperatura para a membrana com 35% de NPs Ag (a) e com 55% de NPS Ag (b) em diferentes pressões (POLLO, 2008)

### **2.4.3 Considerações acerca das MFT usadas na separação de $C_{3s}$**

A revisão bibliográfica realizada revelou que existem dois grandes desafios a serem superados para que as MTF sejam aplicadas industrialmente: a baixa estabilidade dessas membranas por longos períodos de uso, devido à redução dos íons prata a prata metálica, e a redução da seletividade associado ao efeito de plastificação.

Para superar o primeiro desafio os autores têm buscado a melhor combinação entre os componentes: polímero, sais de prata e aditivos. As nanopartículas de prata, usadas como agentes carreadores, têm se mostrado a melhor alternativa na busca pelo aumento da estabilidade da membrana.

Entretanto, o problema da plastificação ainda é recorrente em muitos sistemas, e a solução deste problema pressupõe um estudo mais profundo a respeito dos mecanismos de transferência de massa e das interações presentes nesses sistemas. Não foram encontrados, por exemplo, estudos que avaliem separadamente a solubilidade da mistura propeno/propano em MTFs e como esta etapa influencia na permeação dos gases. Desse modo, essa revisão bibliográfica norteou os objetivos desta tese de doutorado, de modo a contribuir para superar as limitações ainda existentes nessa área.

# Capítulo 3 – Concepção e Dimensionamento do Sistema Dinâmico de Sorção de Mistura de Gases

## 3.1 INTRODUÇÃO

O estado da arte da separação propeno propano por membrana de transporte facilitado apontou para a necessidade de se avaliar as propriedades de transporte desses gases em mistura. A Figura 2.40 mostrou, com dados da literatura, que o fenômeno da plastificação é responsável pela redução do limite superior de seletividade de 7.000 para cerca de 130. O conhecimento da sorção dos constituintes presentes na mistura de gases nas MTFs se torna necessário para correlacionar essa dependência das permeabilidades dos componentes da mistura com a dos componentes puros. Os dados de sorção de misturas fornecem também informações valiosas quanto às interpretações físicas, frequentemente propostas para explicar o comportamento das isotermas a partir daquelas dos gases puros em membranas poliméricas.

Este capítulo, portanto, descreve a concepção de um aparato, projetado e montado no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) da COPPE/UFRJ, visando avaliar a solubilidade de mistura de gases a partir da qual será possível obter informações relativas à solubilidade de todos os componentes (gases e/ou vapores) na membrana.

Do ponto de vista operacional, a unidade de sorção construída possui duas características que a distingue dos equipamentos de medida de sorção de misturas multicomponentes apresentados na literatura (SANDERS & KOROS, 1983; SANDERS *et al.*, 1984). A primeira é a capacidade de se coletar amostras dos gases sem causar perturbação na pressão do sistema que contém a membrana. Desse modo, a amostragem dos gases não altera a condição de equilíbrio dos gases na membrana ao final do teste, o que minimiza os erros na medida da solubilidade. A segunda característica está relacionada à homogeneização mais permanente possível da mistura gasosa em contato

com a membrana. O sistema é dotado de um sifão térmico, um mecanismo que pode ser acionado a fim de promover a circulação dos gases dentro do sistema graças à diferença de temperatura. Com isso, a medida da composição dos gases se torna mais precisa no início da sorção, garantindo que a membrana mantenha o contato com uma atmosfera de gás mais homogênea.

Na primeira parte deste capítulo, é apresentado o dimensionamento do sistema de sorção, tendo por base os dados de solubilidade dos gases puros, obtidos previamente em uma unidade de sorção para gases puros que já se encontrava montada no laboratório. Em seguida, comenta-se a estratégia de operação e o mecanismo de funcionamento da unidade.

A última seção deste capítulo contém os resultados dos testes preliminares que foram realizados, para verificar a viabilidade da estratégia operacional, e para validar a precisão da célula projetada. A validação da unidade foi realizada comparando-se a sorção e as propriedades de transporte obtidas na nova célula, com outros aparatos experimentais disponíveis no laboratório, como: a célula de sorção para gases puros e as células de permeação de gases. Confrontaram-se, também, os valores dos coeficientes medidos na nova unidade com os resultados provenientes da literatura. Para isso, foram utilizados os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  puros e em mistura e membrana de PDMS.

## 3.2 DIMENSIONAMENTO DA CÉLULA E PROCEDIMENTO OPERACIONAL

Para a construção da unidade de sorção, fez-se uma análise quantitativa prévia dos fatores mais críticos que constituem a célula a ser projetada, em particular: o tamanho da célula de sorção, a massa de amostra de membrana a ser utilizada e a sensibilidade do processo de amostragem dos gases para determinação da composição final de equilíbrio.

### 3.2.1 Projeto do equipamento

Como parte da concepção do dispositivo de medição da solubilidade em mistura de gases, é necessário determinar o tamanho relativo teórico da amostra de membrana que irá produzir certa queda de pressão devido à sorção. Este parâmetro é importante pois, se o tamanho da amostra for muito pequeno, a queda de pressão pode ser muito pequena, de modo que o transdutor de pressão pode não ser capaz de fazer a leitura correta da queda de pressão, observada entre o estado inicial e final da sorção.

Para efetuar esse cálculo, considerou-se que uma amostra de polímero com um volume  $V_p$  ( $\text{cm}^3$ ) foi colocada em uma câmara de sorção com volume interno  $V_c$  ( $\text{cm}^3$ ), a uma temperatura  $T$  (K) e pressão  $P_1$  (bar), como mostra a Figura 3.1. Utilizando a equação dos gases ideais, a quantidade de gás  $n_1$  (kmol) que ocupa o volume remanescente da câmara antes da sorção se iniciar pode ser calculado pela Eq. 3.1,

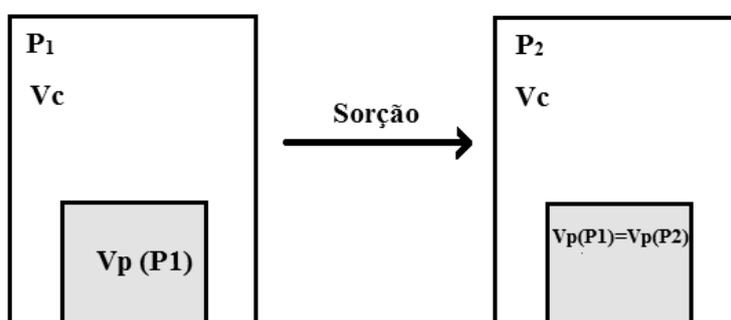


Figura 3.1 Ilustração do processo de sorção

$$n_1 = \frac{P_1(V_c - V_p)}{RT} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Considerando-se que o polímero não sofre inchamento significativo durante o processo de sorção, ou seja, o seu volume se mantém constante, a pressão  $P_2$  após a sorção pode ser determinada pela Eq. 3.2.

$$P_2 = \frac{(n_1 - n_s)RT}{V_c - V_p} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde  $n_s$  é o número de moles de gás sorvido no polímero, escrito como:

$$n_s = \frac{s\rho V_p}{M} \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde  $s$  é a solubilidade mássica de gás no polímero ( $\text{g}_{\text{gás}}/\text{g}_{\text{pol}}$ ),  $\rho$  é a densidade do polímero ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), e  $M$  é a massa molar do gás ( $\text{g}/\text{kmol}$ ). Substituindo a Eq. 3.1 e Eq. 3.3 na Eq. 3.2, chega-se a seguinte equação:

$$P_2 = P_1 - \frac{s\rho RT}{M} \left( \frac{V_p}{V_c - V_p} \right) \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde a razão  $V_p/V_c = y$ , então:

$$P_2 = P_1 - \frac{s\rho RT}{M} \left( \frac{y}{1 - y} \right) \quad \text{Eq. 3.5}$$

O objetivo é obter uma razão de volume ( $y$ ) que irá fornecer uma queda de pressão significativa, mesmo para um baixo coeficiente de solubilidade,  $s$ . A partir dos dados de sorção de propano puro em membrana de PUAg, obtidos previamente na outra unidade de sorção montada no laboratório, cujos resultados serão discutidos no Capítulo 4, foi feita uma análise teórica da queda de pressão obtida ( $P_1 - P_2$ ) para diferentes razões

volumétricas ( $y$ ), como pode ser observado na Figura 3.2. Pode-se observar que a queda de pressão aumenta à medida que a razão volumétrica,  $y$ , aumenta de 3% para 20% em toda a faixa de pressão de alimentação estudada. É desejável se obter uma elevada queda de pressão, no entanto isso requer o uso de um volume de amostra muito grande.

O uso de um grande volume de amostra tem algumas limitações. Primeiro, sabe-se que o processo de dissolução de polímeros causa um aumento do seu volume (inchamento) (FLEMING; KOROS, 1986); para alguns sistemas polímeros/solventes, este aumento pode ser maior que 20%, conseqüentemente, o polímero pode ocupar uma grande parcela da célula e o inchamento do polímero pode ficar restrito fisicamente dentro da célula, o que poderia favorecer uma incorreta leitura da sorção. Segundo, caso o volume de amostra seja muito grande, a condição de equilíbrio levará muito mais tempo para ser atingida. De maneira geral, é desejável reduzir o tempo do experimento e, para isso, é desejável reduzir a massa de amostra e/ou usar uma amostra de filme com espessura menor. Ademais, se o tempo de experimento for muito longo, dependendo do polímero e do penetrante, pode haver uma alteração estrutural ou química prematura do polímero antes do equilíbrio ser atingido, principalmente em testes a elevadas temperaturas.

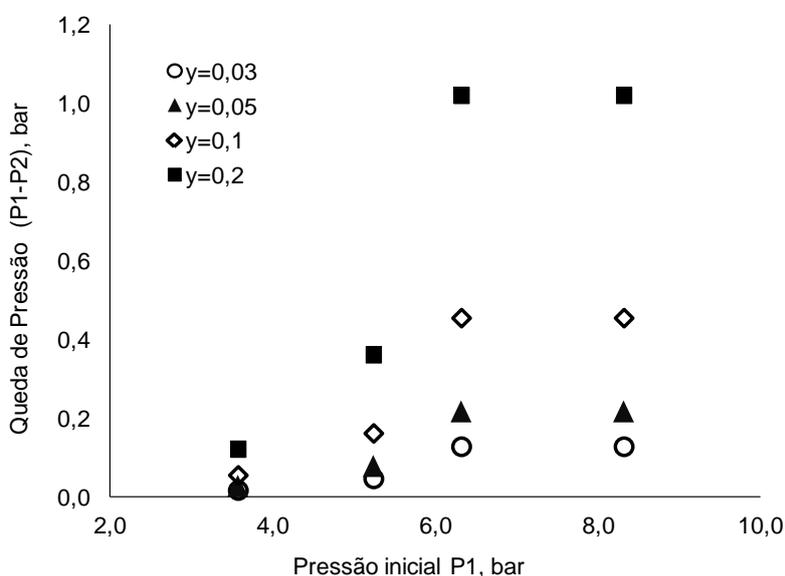


Figura 3.2. Queda de pressão de propano em PUA<sub>g</sub> para diferentes razões volumétricas ( $y$ )

Com base nos dados de queda de pressão apresentados na Figura 3.2, é possível projetar uma célula, que apresente quedas de pressão significativas, em razões volumétricas que variam entre 3 e 10% do volume da câmara. Se for utilizado cerca de 4g de PUAg, que é a massa de membrana aproximada obtida em uma placa de petri grande (15 cm de diâmetro), nos ensaios de sorção, e, adotando uma faixa,  $y$ , entre 3 e 10%, o volume da câmara de sorção a ser projetada deveria estar entre 24 e 79 cm<sup>3</sup>.

Desse modo, tomou-se por base as dimensões da célula de sorção de gases puros já existente, cuja altura de aproximadamente 10 cm e o diâmetro interno do cilindro de 2,5 cm leva a uma célula com volume interno de aproximado de 50,6 cm<sup>3</sup>. Esse volume fornece uma razão volumétrica ( $y$ ) de 5% de polímero em relação ao volume da câmara para a membrana supracitada, se forem utilizados cerca de 4g de PUAg.

### **3.2.2 Especificações e instrumentação do sistema**

A partir do resultado de faixa de volume aceitável para a câmara de sorção, construiu-se o sistema de sorção de mistura de gases. O sistema concebido consiste em uma câmara de sorção cilíndrica, com um tampão rosqueável, de aço inoxidável, de 10 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno, onde é colocado o polímero que se deseja avaliar a sorção. O cilindro é encamisado e acoplado a um banho termostático de circulação de água com temperatura controlada. Um termopar, de especificação "tipo T" envia dados de temperatura para a aquisição de dados (myPCLAb) que faz a leitura em tempo real da temperatura do líquido dentro da camisa (CT2), como mostra o esquema do aparato, Figura 3.3

O cilindro encamisado é conectado a uma alça de aço inoxidável (tubo de 1/4") de 68 cm de comprimento total. Esta alça serve como sifão térmico para melhorar a homogeneização dos gases, além de auxiliar no processo de amostragem dos gases ao final do teste de sorção. O sistema (cilindro mais alça) suporta pressões de até 20 bar. A alça é revestida com uma resistência elétrica flexível cuja temperatura é controlada utilizando o equipamento Novus, N1040 e um termopar "tipo T". Toda a parte da alça é isolada termicamente a fim de minimizar a perda de calor do sistema para o ambiente. A Figura 3.4 mostra a fotografia do aparato já montado.

A mistura gasosa (ou componentes puros) é alimentada na parte superior da alça, e o ajuste da pressão de alimentação é realizado em um transdutor de pressão previamente calibrado, TP1, da marca Hube 520, com imprecisão menor que 0,3%. O sinal da queda de pressão do gás no sistema, devido à sorção dos gases na membrana, é detectado por outro transdutor de pressão, TP2, fornecido por Cole Parmer, com imprecisão menor que 0,4%. Os sinais dos transdutores são enviados para a aquisição de dados (my PCLab) que os envia para um computador via USB. Os dados adquiridos são monitorados em tempo real, na forma de gráfico, pelo software do próprio dispositivo myPCLab e são gravados continuamente, gerando um histórico de dados.

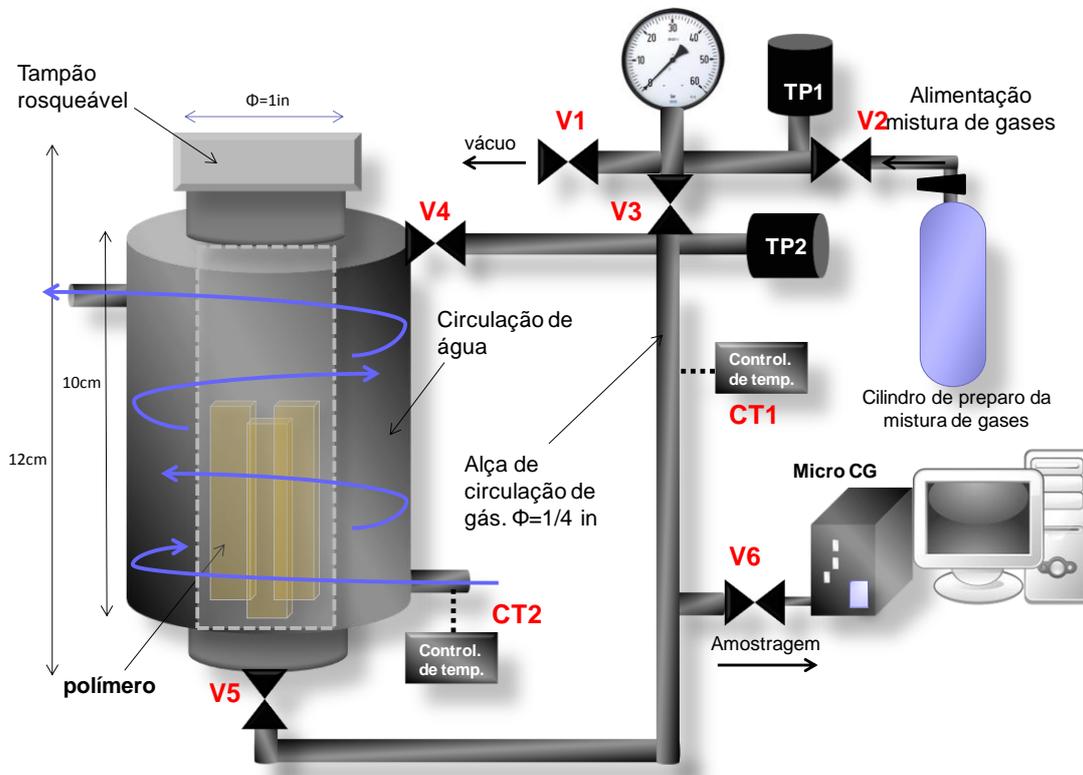


Figura 3.3 Esquema ilustrativo da célula de sorção projetada.

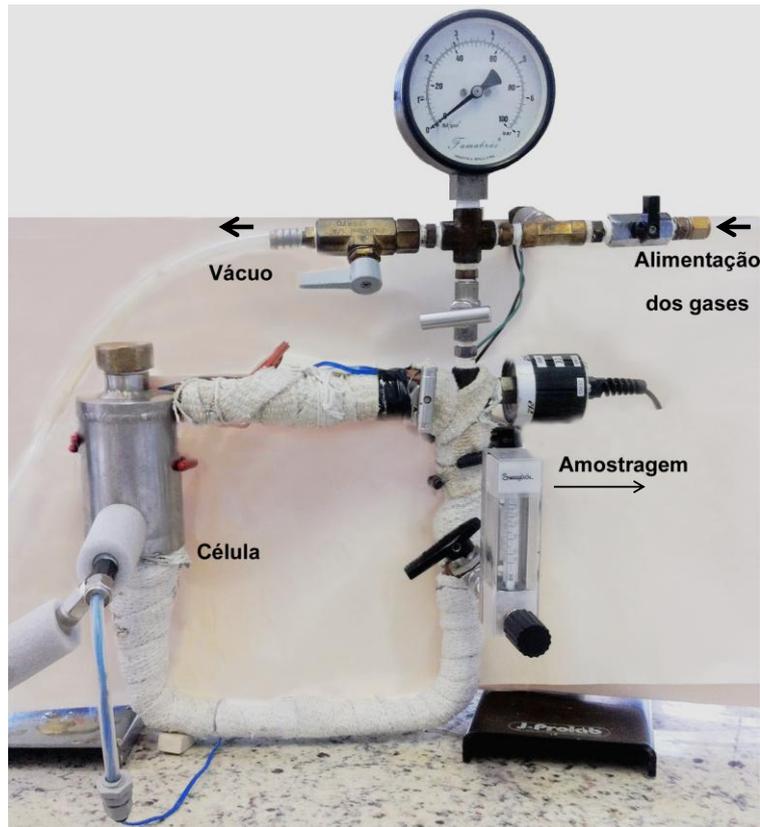


Figura 3.4 Fotografia do aparato projetado para medida de sorção de mistura de gases

### 3.2.3 Procedimento operacional da célula

A primeira etapa para a realização da análise da sorção na célula projetada é a abertura da tampa rosqueável e inserção da membrana polimérica na forma de tiras retangulares, no cilindro da câmara de sorção. Em seguida, abrem-se as válvulas v1, v3, v4 e v5 (Figura 3.3) para que o sistema fique sob vácuo por pelo menos 5h para remover os gases eventualmente dissolvidos na amostra.

Prepara-se a mistura de gases, na composição desejada, em um cilindro de 1 L, que serve como célula de referência para a leitura da pressão inicial ( $p_0$ ). Após o preparo da mistura, o cilindro é conectado ao sistema, fecham-se as válvulas v1 e v3. Abre-se a v2 para o prévio ajuste da pressão que se deseja alimentar na célula. Posteriormente, a válvula v3 é aberta e logo depois é fechada imediatamente para que o gás adentre à câmara que contém a membrana. Após o fechamento da v3, anota-se a pressão lida no TP1 que será a pressão de alimentação,  $p_0$ .

O decaimento de pressão ( $\Delta p$ ) inicia-se imediatamente após a pressurização da mistura de gases da célula e termina quando a pressão dos gases dentro da célula não se altera mais ( $p_f$ ), atingindo a condição de equilíbrio gás/polímero

Além da pressão inicial e final, a composição dos gases na mistura deve ser monitorada no início ( $y_{o,i}$ ) e no final ( $y_{f,i}$ ) da sorção. A composição inicial é obtida no momento da alimentação dos gases na célula, analisando-se a composição dos gases (por CG) amostrados do cilindro de preparo da mistura, logo após a abertura e fechamento da válvula v3. A composição final usualmente seria obtida abrindo-se a válvula v6 e analisando-se a composição no CG assim que a membrana atingisse o equilíbrio de sorção. No entanto, diferentemente dos sistemas descritos na literatura (SANDERS; KOROS, 1983; SANDERS *et al.*, 1984), dois aspectos foram levados em consideração durante a concepção do sistema. O primeiro deles é procurar garantir que, no momento em que se inicia a sorção dos gases, a composição dos gases em contato com a membrana seja a mesma composição de todo o sistema. O segundo aspecto é evitar que, no momento da amostragem o sistema sofra uma despressurização, alterando a composição final de equilíbrio e conseqüentemente inserindo erros na medida da solubilidade. Portanto, duas estratégias foram adotadas para contornar estas limitações e obter resultados mais precisos:

1) A fim de otimizar a homogeneização dos gases dentro do sistema, optou-se por gerar um gradiente de temperatura no sistema através de um sifão térmico (Figura 3.5). As temperaturas do lado que contém a membrana ( $T_{cilindro}$ ) e do lado da alça ( $T_{alça}$ ) podem ser alteradas de modo a causar uma diferença de pressão no sistema. O objetivo disso é elevar a agitação molecular dos gases e promover o escoamento forçado dos gases dentro do sistema para proporcionar uma composição uniforme da mistura em contato com a membrana.

A estratégia é, portanto, alimentar os gases no sistema, inicialmente na temperatura que se deseja medir as propriedades de transporte, com  $T_{cilindro} = T_{alça}$  e em seguida, elevar a temperatura de um dos lados. Após essa perturbação, as temperaturas de ambos os lados são igualadas novamente e mantidas no valor desejado para se realizar a sorção. O período de tempo e o número de vezes que esses "pulsos" ou perturbações na temperatura devem ocorrer podem ser ajustados de acordo com a

necessidade de cada mistura de gases. Para os experimentos realizados neste trabalho, foram testados experimentalmente algumas condições de "pulsos" de temperatura e os resultados são mostrados na seção 3.3.2.

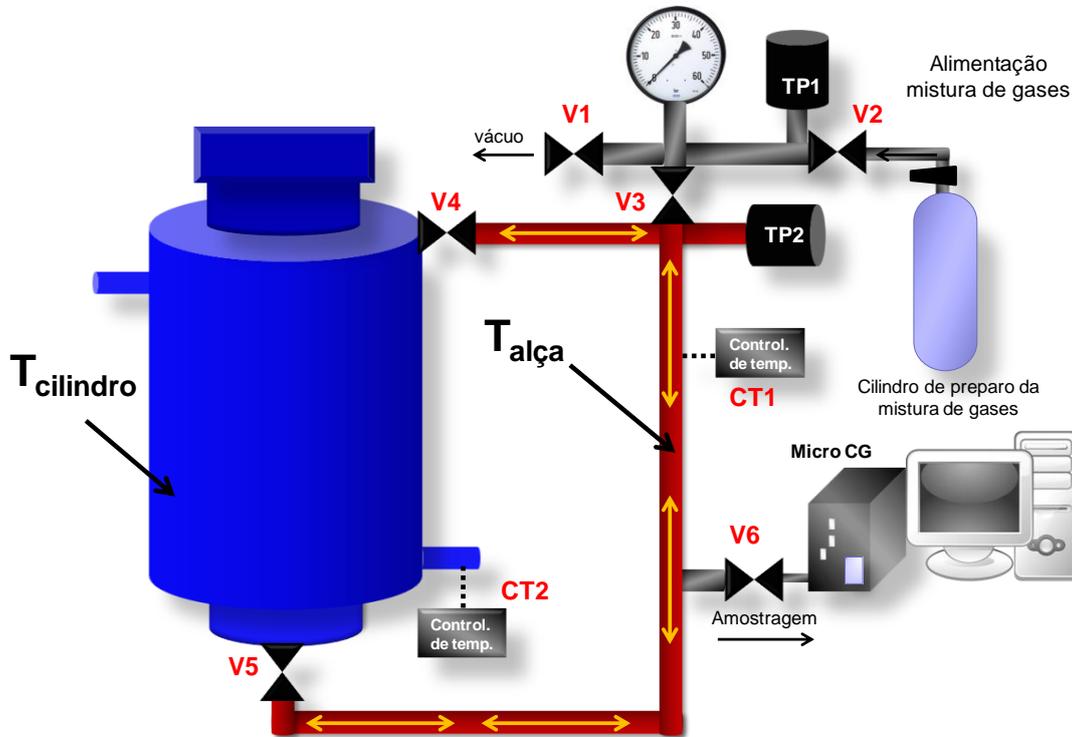


Figura 3.5 Ilustração do "efeito sifão térmico" gerado no sistema.

2) Para evitar a despressurização ao final do teste de sorção, devido a abertura da válvula de amostragem,  $v_6$ , foram adicionadas mais duas válvulas, a  $v_4$  e a  $v_5$  (Figura 3.3). Essas válvulas permanecem abertas ao longo do experimento do ensaio de sorção. A partir do momento em que o equilíbrio é alcançado, a pressão fica constante e as válvulas  $v_4$  e  $v_5$  podem ser fechadas e uma parte da fase gasosa contida na tubulação fica disponível para análise da composição final de equilíbrio. Uma alíquota de gás pode ser retirada, abrindo-se a válvula  $v_6$  para a análise da composição em um cromatógrafo gasoso. Esse procedimento evita a despressurização do sistema que contém a membrana, evitando uma possível dessorção dos gases sorvido durante a amostragem, o que poderia causar erros na medida da sorção.

### 3.3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção serão descritos os testes preliminares realizados na célula, e a sua validação. Em cada subtópico é descrita a metodologia adotada para o teste e logo em seguida são mostrados os resultados obtidos.

#### 3.3.1 Determinação do volume interno da célula e calibração dos transdutores de pressão

O volume interno do sistema de sorção projetado foi inferido, por meio de um experimento de diluição, utilizando um condutivímetro de bancada. Primeiramente, foram preparadas soluções de NaCl, com concentrações conhecidas, para estabelecer uma curva de calibração do condutivímetro.

Realizou-se a limpeza do sistema de sorção, para remover quaisquer impurezas, em seguida preencheu-se a célula de sorção completamente com água destilada e deionizada, fornecendo um volume de líquido na célula,  $V_c$ .

Preparou-se uma solução de NaCl, com concentração conhecida,  $M_1$ , de 2g/L. Um volume de 50 mL dessa solução ( $V_1$ ) foi diluído com todo o volume de água ( $V_c$ ) que preencheu a célula de sorção. Após a diluição, analisou-se a composição ( $M_2$ ) no condutivímetro, usando a curva de calibração. A partir dessas informações, utilizou-se a Eq. 3.6 para calcular o volume da solução após a diluição,  $V_2$ . Este procedimento foi repetido sete vezes. Desse modo, o volume médio da célula, calculado a partir da Eq. 3.7, foi de  $62,6 \pm 0,2 \text{ cm}^3$

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$V_c = V_2 - V_1 \quad \text{Eq. 3.7}$$

Os transdutores de pressão, TP1 e TP2, utilizados na célula de sorção, foram calibrados com relação a um manômetro de tubo em "U" preenchido com mercúrio. O manômetro de tubo em "U" foi instalado na saída da válvula v1. Com a célula sem membrana, alimentou-se  $\text{CO}_2$  puro no sistema, em diferentes pressões e anotou-se o referido valor do deslocamento da coluna de mercúrio e os valores de pressão obtidos

no TP1 e no TP2. Os resultados da calibração mostram que a pressão lida pelos transdutores TP1 e TP2 apresentou desvios em relação à pressão obtida pelo manômetro em "U" de 1,0%, e 2,4% respectivamente. A curva de calibração gerada encontra-se no Anexo B.

### **3.3.2 Teste do efeito sifão térmico sobre a pressão e a composição do sistema**

Esse teste tem por finalidade verificar se a aplicação de um gradiente de temperatura causa uma perturbação significativa na pressão do sistema. Além disso, é necessário se avaliar o tempo necessário para a estabilização das condições de temperatura que se deseja para o ensaio de sorção. Após a perturbação imposta, o sistema deve voltar às condições de temperatura e pressão em que se deseja avaliar a sorção.

Foram realizados dois experimentos para observar o comportamento da pressão no sistema, frente às perturbações impostas:

- 1) Com a célula sem membrana, e com V4 e V5 abertas, alimentou-se CO<sub>2</sub> puro no sistema a uma pressão de 2,5 bar, mantendo-se inicialmente o sistema todo a 30 °C ( $T_{\text{cilindro}} = T_{\text{alça}} = 30 \text{ °C}$ ) e fechou-se a v3. Em seguida, uma perturbação foi gerada, elevando-se a temperatura da parte da alça ( $T_{\text{alça}}$ ) para 65 °C por cerca de 30 min e mantendo a  $T_{\text{cilindro}}$  em 30 °C. Em seguida, abaixou-se a temperatura da alça para 30 °C, igualando-se com a temperatura do cilindro.
- 2) Seguiu-se o mesmo procedimento anterior mas ajustou-se a temperatura da alça em 85°C por cerca de 30min e posteriormente igualou-se as temperaturas, do cilindro e da alça, também em 30°C.

Pode-se observar nas Figuras 3.6 e 3.7 que em ambos os experimentos, a pressão sofre alteração detectável com a imposição de uma perturbação na temperatura.

Para o caso em que se elevou a temperatura da alça para 65°C, Figura 3.6 (a), a pressão do sistema se eleva em 0,15 bar, Figura 3.6 (b), e o tempo para que a temperatura da alça se iguale à temperatura do cilindro (resfriando à temperatura ambiente ~25°C) foi de aproximadamente 40 minutos.

Para o pulso em Talça ajustado em 85°C, Figura 3.7 (a), a pressão do sistema se eleva em 0,23 bar, Figura 3.7 (b), e o tempo de estabilização da temperatura foi de 45 min aproximadamente. Todo o processo de esfriamento da alça foi realizado à temperatura ambiente.

O tempo para o restabelecimento do equilíbrio térmico é aproximadamente o mesmo para os dois testes. Desse modo, para acelerar a homogeneização da mistura dentro do sistema durante o processo de sorção, optou-se por causar um pulso de temperatura de 85 °C na alça no sistema, mantendo-se a temperatura do cilindro em 30°C.

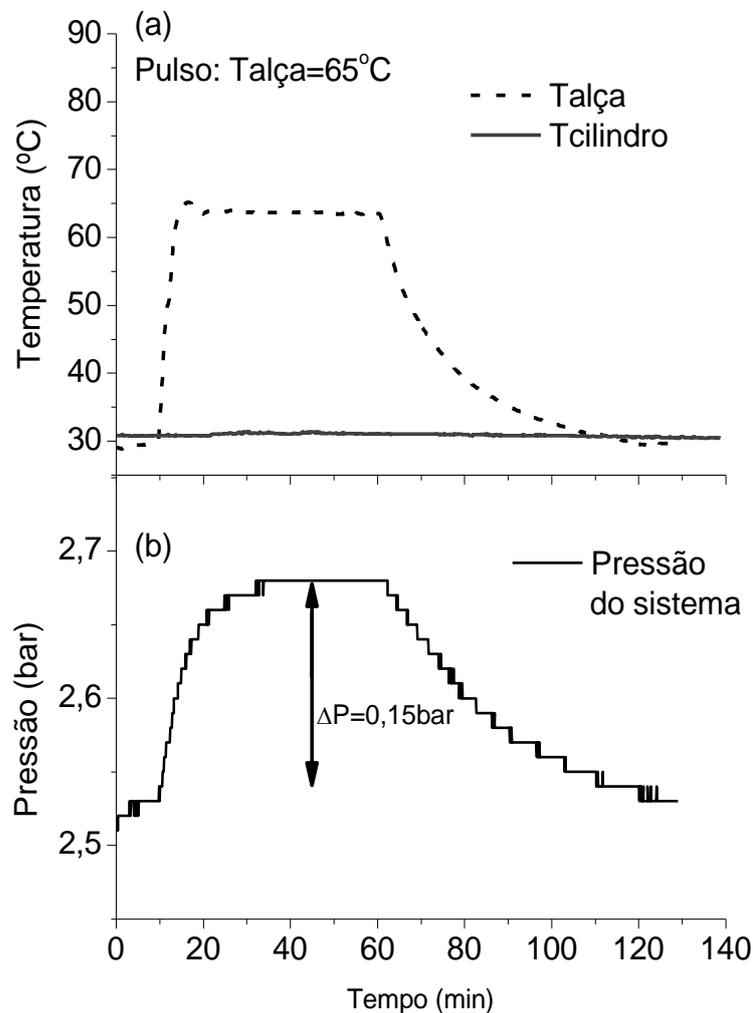


Figura 3.6. Estabilidade e resposta da pressão do sistema frente à elevação da temperatura da alça a 65°C, mantendo-se a temperatura do cilindro constante em 30°C.

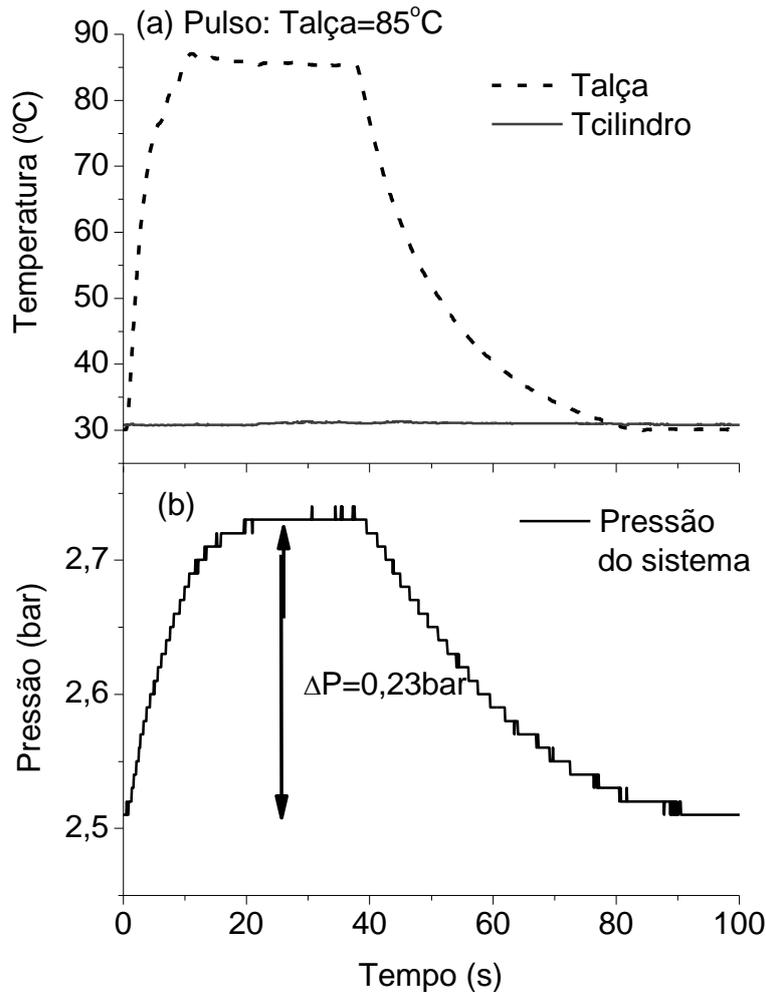


Figura 3.7. Estabilidade e resposta da pressão do sistema frente à elevação da temperatura da alça a 85°C, mantendo-se a temperatura do cilindro constante em 30°C.

### 3.3.3 Teste da dinâmica de homogeneização da mistura de gases em função do efeito sifão térmico

Este teste teve por finalidade verificar a capacidade de homogeneização da mistura gasosa no sistema, devido à imposição de uma perturbação na temperatura do sistema.

Primeiramente, verificou-se a capacidade e a dinâmica de homogeneização da mistura no sistema sem causar perturbação na temperatura da alça. Posteriormente, realizou-se o mesmo estudo com a imposição de um  $\Delta T$  entre a temperatura do cilindro e da alça.

No primeiro teste, a temperatura do sistema de sorção projetado foi sempre mantida a 30°C. Com a célula de sorção sem membrana, fez-se vácuo no sistema por cerca de 5h e, em seguida, alimentou-se primeiramente CO<sub>2</sub> puro a uma pressão de 1,5 bar no sistema e após a estabilização da pressão, alimentou-se cerca de 4,5 bar de CH<sub>4</sub>. Assim que os gases foram alimentados no sistema, uma pequena alíquota da mistura foi retirada (abrindo-se a v6) para a análise da composição da mistura em um cromatógrafo gasoso. Abriu-se novamente a v6 para a retirada de uma alíquota após 1h, 15h e 40h de teste. Após as 40h, fez-se uma perturbação no sistema, elevando a temperatura da alça para 80°C e assim mantendo-a por 10 minutos para, em seguida, retornar a 30°C. Em seguida, recolheu-se uma última amostra para verificar se a composição do sistema seria alterada.

No segundo teste, a temperatura do sistema inicialmente foi mantida a 30°C. Com a câmara sem membrana, fez-se vácuo no sistema por 5h. Alimentou-se cerca de 1 bar de CO<sub>2</sub> no sistema e em seguida alimentou-se 4 bar de CH<sub>4</sub>. Assim que os gases foram alimentados no sistema, recolheu-se uma alíquota da mistura (abrindo-se a v6) para a análise da composição. Após a primeira amostragem, elevou-se a temperatura da alça para 80°C (Perturbação 1), mantendo-a assim por cerca de 10 minutos e, posteriormente, retornando-a a 30°C. Depois do estabelecimento do equilíbrio térmico do sistema, recolheu-se outra amostra da mistura gás. Após 5 dias, recolheu-se outra amostra da mistura e, em seguida, submeteu-se o sistema uma nova perturbação (Perturbação 2), elevando-se a temperatura da alça para 80°C por 10 minutos e retornando a 30°C posteriormente. Depois do estabelecimento do equilíbrio térmico do sistema, recolheu-se a última amostra da mistura gás.

Em ambos os testes a composição dos gases foi analisada em um micro- CG, Agilent 490, dotado com detector de condutividade térmica (DCT) e equipado com uma coluna PoraPLOT U, utilizando hélio como gás de arraste. A temperatura da coluna e do detector foi de 60°C, o tempo de análise foi de 1 min e a pressão do gás de arraste foi de 100 kPa.

A Tabela 3.1 mostra o resultado da dinâmica de homogeneização da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> no sistema de sorção projetado, em que a temperatura do sistema foi mantida sempre a 30°C, não sendo forçada inicialmente nenhuma perturbação na temperatura do

sistema. Os gases foram alimentados em momentos diferentes no sistema para se observar a capacidade de homogeneização da mistura no sistema. A alimentação dos gases na célula fornece uma composição nominal de 25% de CO<sub>2</sub> e 75% de CH<sub>4</sub> (% v/v). Pode-se observar na Tabela 3.1 que a composição de CH<sub>4</sub>, assim que os gases foram alimentados no sistema é 38%, muito inferior à composição nominal. Nota-se que a composição do metano no sistema vai aumentando com o tempo. Após 40 horas de teste, fez-se uma perturbação no sistema e verificou-se, após a perturbação, que a composição 'se manteve em 67%. Esses resultados evidenciam que a homogeneização da mistura dos gases no sistema é um processo que não ocorre rapidamente.

Percebe-se que a composição alcançada, após 40h de ensaio, não foi a mesma composição nominal dos gases na alimentação (75% CH<sub>4</sub>). A completa homogeneização dos gases pode ser um processo que demande mais tempo do que as 40h estudadas ou, a retirada de uma série de alíquotas ao longo do teste pode ter alterado a composição final da amostra.

Tabela 3.1. Dinâmica da homogeneização da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> no sistema de sorção projetado, na ausência de membrana. Temperatura do sistema: 30°C.

Tempo para a análise da composição	Composição de metano (% v/v)
0	38
1 h	60
15 h	65
40 h	67
40 h com perturbação a 85°C	67

Para acelerar o processo de homogeneização, fez-se o outro teste, em que, logo após a alimentação dos gases no sistema, na composição nominal de 20 % de CO<sub>2</sub> e 80% de CH<sub>4</sub>, a temperatura do lado da alça foi elevada para 80°C. Como pode ser observado na Tabela 3.2, isso leva a composição do metano de 59% para 76% logo após a primeira perturbação. Analisou-se a composição da mistura após 15 h e após 5 dias e observou-se o mesmo valor de composição do CH<sub>4</sub>. Após os 5 dias de teste, fez-se uma perturbação (Perturbação 2) semelhante à primeira no sistema e verificou-se que a composição se manteve em 76%.

Esse teste demonstrou que é possível acelerar e otimizar o processo de homogeneização dos gases no sistema por meio da imposição de uma diferença de temperatura.

Tabela 3.2 Dinâmica da homogeneização da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> no sistema de sorção projetado, na ausência de membrana com elevação da temperatura da alça para 80°C (Perturbação 1 e Perturbação 2)

Tempo para a análise da composição	Composição de metano (% v/v)
0 (T <sub>cilindro</sub> =T <sub>alça</sub> =30°C)	59
Perturbação 1	76
15 h (T <sub>cilindro</sub> = T <sub>alça</sub> =30°C)	76
5 dias (T <sub>cilindro</sub> = T <sub>alça</sub> =30°C)	76
Perturbação 2 (após os 5 dias)	76

### 3.3.4 Validação do desempenho da célula projetada

A validação da célula de sorção projetada se deu por meio da comparação dos resultados de sorção, difusão e permeação obtidos na nova célula com os resultados da literatura e com os resultados obtidos experimentalmente em outros aparatos disponíveis no laboratório PAM, como: a célula de sorção para gases puros, a célula de permeação diferencial e a célula de permeação integral manual e automática.

Para isso, avaliou-se as propriedades de transporte (sorção, difusão e permeação) do CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em membrana de Polidimetilsiloxano (PDMS). Esse polímero e os gases especificados foram selecionados para este estudo, pois os resultados obtidos na célula projetada podem ser comparados com a literatura, dada a ampla quantidade de registros envolvendo separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em membrana de PDMS.

#### 3.3.4.1 Preparo das membranas de silicone

O Polidimetilsiloxano (PDMS), mais conhecido como silicone, é um polímero elastomérico, com cadeias flexíveis, e como consequência, baixa temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub> ~ -12°C) (STERN *et al.*, 1987). A Figura 3.8 mostra a fórmula do mero do polímero PDMS. Esse polímero tem sido usado em um grande número de

aplicações envolvendo a separação de vapores, devido a sua elevada permeabilidade a muitos vapores orgânicos. (BAKER, 2004; NITSCHKE *et al.*, 1998).

As membranas de PDMS foram preparadas a partir das soluções comerciais, Momentive RTV615A e do agente reticulante Momentive RTV615B. Esses dois componentes foram misturados na proporção 10:1 do componente A em relação ao componente B. Após a completa homogeneização, as bolhas de ar que ficaram aprisionadas na solução foram removidas utilizando-se uma bomba de vácuo. Após a eliminação das bolhas, a solução foi espalhada em uma placa de Teflon para a produção das membranas (filmes poliméricos); e também foi vertida em um molde de vidro, adequado para a confecção de amostras com espessuras maiores, que foram utilizadas no aparato de permeação diferencial. Em seguida, a solução foi mantida na estufa a 60°C por aproximadamente 10h para acelerar e completar a reticulação do polímero. A densidade do PDMS reticulado foi de 0,99 g/cm<sup>3</sup>, obtida por picnometria.

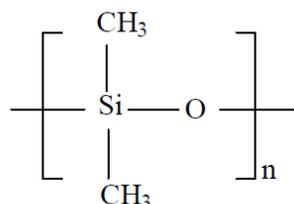


Figura 3.8. Estrutura do Polidimetilsiloxano (PDMS)

#### 3.3.4.2 Métodos de análise das propriedades de transporte

As propriedades de transporte dos gases em PDMS foram obtidas na célula de sorção projetada e os valores obtidos foram comparados com os de outros aparatos experimentais. Neste estudo foram utilizados 5 aparatos experimentais:

- I) célula de sorção de gases em mistura (célula projetada);
- II) célula de sorção dos gases puros;
- III) célula de permeação diferencial (permeação 1);
- IV) célula de permeação integral (permeação 2);
- V) célula de permeação integral automática (permeação 3).

### *1) Célula de sorção de mistura de gases - célula projetada*

Avaliaram-se as propriedades dos gases puros CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em PDMS, utilizando a célula de sorção projetada. Os gases utilizados apresentam grau de pureza de 99,5% e foram fornecidos pela empresa Linde. Os diâmetros cinéticos do CO<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub> são 3,3 Å e 3,8 Å respectivamente (BRECK, 1974)

Para o estudo envolvendo os gases puros, inicialmente, depositou-se na célula projetada (Figura 3.3), cerca de 5,2 g de PDMS, com espessura de 416 µm, cortado em tiras. Em seguida, a célula foi mantida sob vácuo por um período de 5h. As temperaturas, tanto da parte cilíndrica (T<sub>cilindro</sub>) quanto da alça (T<sub>alça</sub>) foram mantidas a 30°C. Em seguida, o CO<sub>2</sub> puro ou o CH<sub>4</sub> puro foi alimentado no sistema a uma pressão de 2,3 bar e a válvula V3 foi fechada. O decaimento de pressão foi monitorado pelo transdutor de pressão (TP2) por um período de pelo menos 12 h. Esse tempo foi selecionado após alguns testes de equilíbrio realizados durante 3 dias, verificando que 12h é um período adequado para que o equilíbrio seja alcançado. O coeficiente de solubilidade (S) foi calculado, a partir da Eq. 2.34 quando a pressão do sistema se estabiliza (equilíbrio).

Calculou-se também o coeficiente de difusão para o CO<sub>2</sub> e para o CH<sub>4</sub> puros, a partir dos dados da curva de cinética de sorção, como descrito na seção 2.3.2.4, usando a Eq. 2.37. A massa de gás  $M_t$  solubilizada no polímero em cada instante foi determinada por meio da lei dos gases ideais, uma vez conhecidos: o volume da célula, 62,6 mL, a massa molar do gás (16 g mol<sup>-1</sup> para o metano e 44 g mol<sup>-1</sup> para o dióxido de carbono), a temperatura do teste, que foi 30°C, a constante dos gases ideais e a pressão em cada instante de tempo. A partir dos dados de sorção e coeficiente de difusão, a permeabilidade foi calculada a partir do modelo de sorção difusão (Eq. 2.10).

Para o estudo envolvendo a mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, preparou-se, em um cilindro de 1 L, misturas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> nas composições de 50/50 (v/v) e 43/57 (v/v). Em seguida, o cilindro foi levado para um agitador de bandejas e mantido sob agitação por pelo menos 10h em frequência de oscilação de aproximadamente 200 rpm. O sistema de sorção foi mantido sob vácuo, por um período de 5 h, e posteriormente, a mistura preparada foi alimentada no sistema em diferentes pressões, entre 3 e 7,6 bar. Imediatamente após a

alimentação da mistura no sistema de sorção, a V3 foi fechada e anotou-se a pressão inicial ( $p_o$ ) obtida no TP1. A fim de aumentar ainda mais a homogeneização dos gases, acionou-se o sifão térmico, de modo que a temperatura da parte da alça foi elevada de 30 °C para 80 °C e assim foi mantida por pelo menos 10 min, enquanto a temperatura da parte cilíndrica foi mantida em 30 °C. Após esse tempo, a temperatura da alça foi igualada à da parte cilíndrica em 30 °C.

A medida do decaimento de pressão ( $\Delta P$ ), devido à solubilização dos gases na membrana, foi monitorada pelo transdutor de pressão (TP2). Manteve-se o sistema pressurizado por pelo menos 12 h para garantir que a pressão do sistema não sofresse mais decaimento, tempo selecionado após alguns testes de equilíbrio realizados durante 3 dias, verificando que 12h é um período adequado para que o equilíbrio seja alcançado, e anotou-se a pressão final obtida ( $p_f$ ). Em seguida, fecharam-se as válvulas V4 e V5 e uma amostra da fase gás foi recolhida com uma seringa de amostragem de gás (Figura 3.9), abrindo-se a V6 (Figura 3.3). A composição final, na condição de equilíbrio, foi determinada por cromatografia gasosa em um micro- CG, Agilent 490, dotado com detector de condutividade térmica (DCT) e equipado com uma coluna Poraplot U, utilizando hélio como gás de arraste. A temperatura da coluna e do detector foi de 60 °C, o tempo de análise foi de 1 min e a pressão do gás de arraste foi de 100,4 kPa



Figura 3.9. Seringa de amostragem de gás

A partir dos dados de pressão inicial e final e composição inicial e final, pôde-se calcular o coeficiente de sorção de cada um dos componentes da mistura, a partir das equações Eq. 2.35 e Eq. 2.36.

Os testes desse aparato foram realizados com pelo menos 3 réplicas, sendo os resultados de sorção, difusão e permeação expressos como a média dos resultados  $\pm$  desvio padrão.

## II) Célula de sorção para gases puros (célula simples)

A fim de comparar os resultados obtidos na célula projetada, realizou-se a avaliação das propriedades de transporte de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> puros, também em uma câmara de sorção usada para testes com gases puros que se encontra no laboratório PAM membranas. Essa é uma célula de sorção simples, como descrita na seção 2.3.2.2.

A célula de sorção, cujo volume interno é 58,75 mL, foi mantida em um banho termostático, com temperatura controlada e pressão monitorada por um transdutor de pressão (Cole Parmer) com pressão máxima de 500 psia e imprecisão menor que 0,04%, como mostra a fotografia do aparato montado, Figura 3.10 e o esquema representativo do sistema, Figura 3.11.

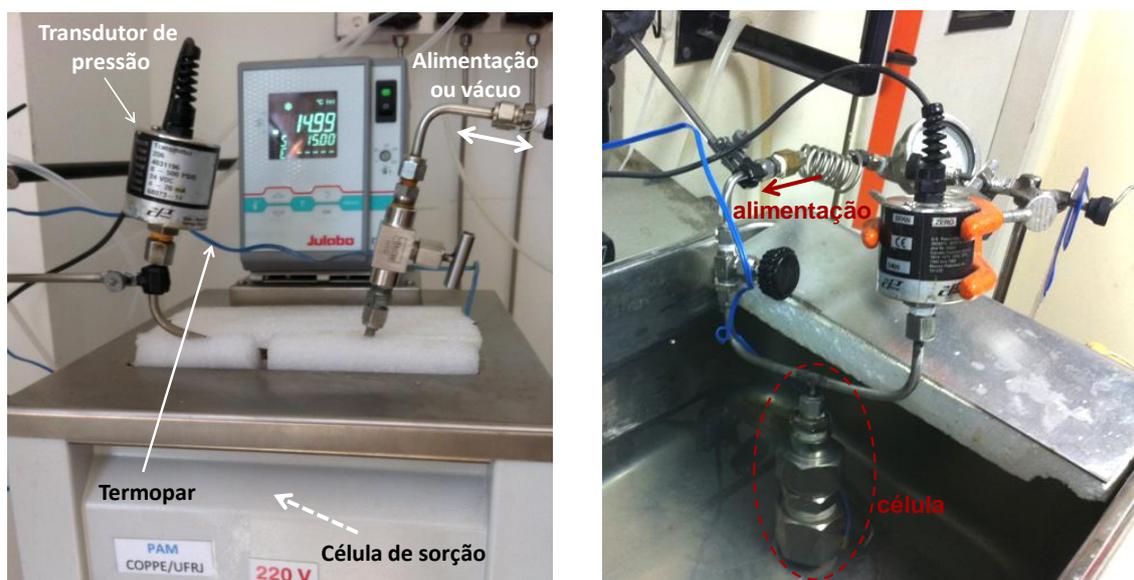


Figura 3.10. Aparato de medida de sorção de gases puros.

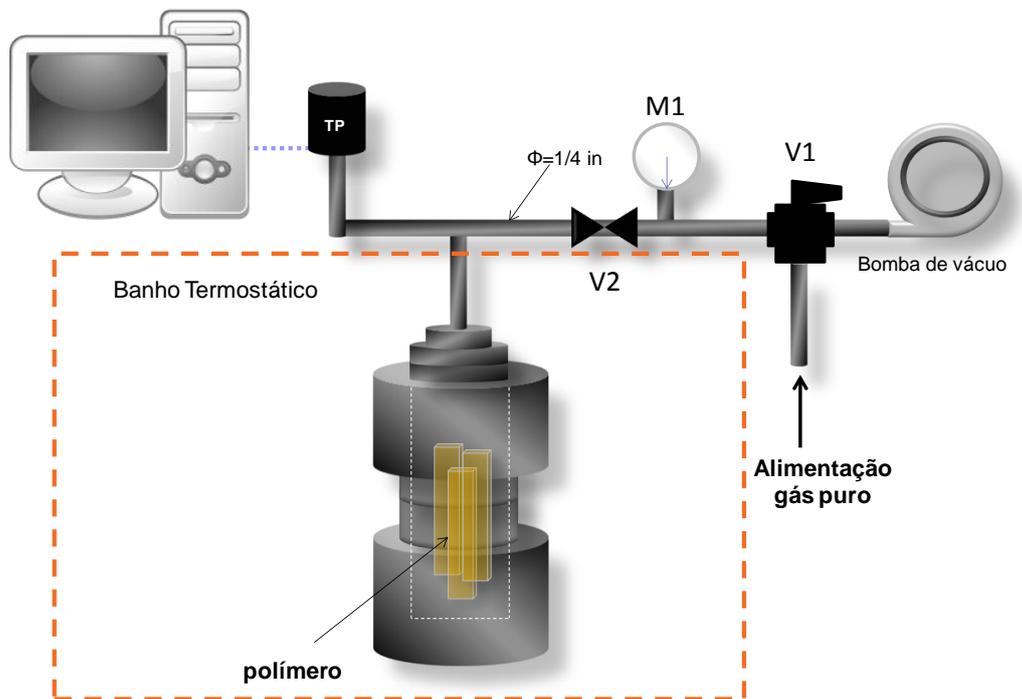


Figura 3.11. Representação esquemática do aparato de medida de sorção de gases puros

Tiras de PDMS pesando um total de aproximadamente 3,2 g e com espessura média de 416  $\mu\text{m}$  foram colocados na célula de sorção de gases puros, com temperatura do banho ajustada em 30°C. Com a válvula V2 aberta, fez-se vácuo no sistema por cerca de 5h, posicionando-se a válvula de três vias (V1) para a direção da bomba de vácuo. Após esse tempo, fechou-se a V2, alimentou-se os gases puros,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CH}_4$  no sistema, ajustou-se a pressão no manômetro M1 em 2 bar. Em seguida, abriu-se a V2 para que o gás entre na câmara e posteriormente, fechou-se rapidamente esta mesma válvula, dando início ao teste, que se encerrou também após 12h.

Por meio deste teste, foi possível obter o coeficiente de sorção, usando a Eq. 2.34. A cinética de sorção foi acompanhada, como mostrada na seção 2.3.2.4. E a permeabilidade dos gases foi obtida através do modelo de sorção difusão (Eq. 2.10). Os testes realizados nesse aparato foram realizados em triplicata, sendo os resultados expressos como a média dos resultados  $\pm$  desvio padrão.

### III) Célula de permeação diferencial- Permeação I

Foram realizados testes de permeação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  puros e em mistura usando a o método de permeação diferencial (seção 2.3.1.2), a fim de comparar com os

resultados de permeação inferidos pelo aparato de sorção projetado. A metodologia consiste em admitir os gases,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CH}_4$  puros ou uma mistura  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , na pressão de alimentação desejada, na célula de permeação diferencial montada no laboratório PAM (Figura 3.12).

Do lado do permeado, utilizou-se uma corrente com gás inerte He que arrastou continuamente os componentes que permeavam através da amostra polimérica para um espectrômetro de massas (EM), como pode ser observado na representação do sistema, Figura 3.13. O EM possibilitou o monitoramento de forma contínua da quantidade de permeado que atravessa a membrana com o tempo. Assim, após uma prévia calibração do espectrômetro, foi possível calcular a quantidade de gás permeado em função do tempo.



Figura 3.12. Aparato de permeação diferencial utilizado nos testes

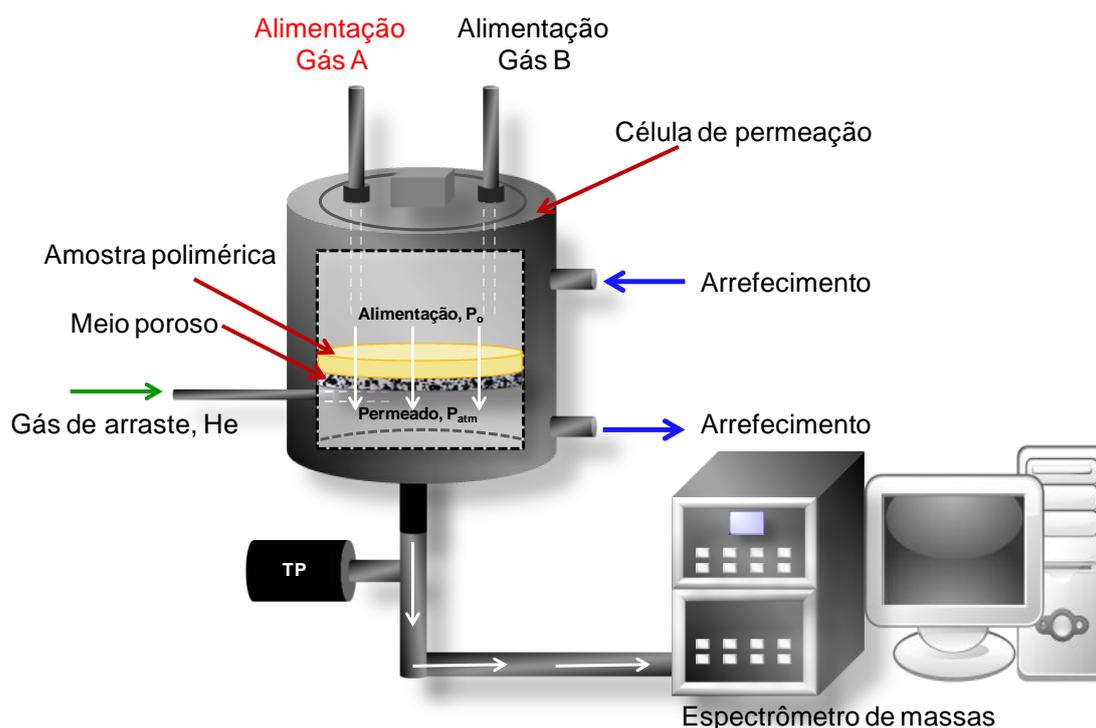


Figura 3.13. Representação ilustrativa da dinâmica de alimentação e amostragem da célula de permeação diferencial. O líquido de arrefecimento foi água.

Os testes foram realizados a 30° C, em pressão de alimentação de 2 bar para os testes com gases puros e 1bar para a mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, que foi preparada em um cilindro de 1L, com composição de 43% de CO<sub>2</sub> e 57% de CH<sub>4</sub>. A espessura da membrana de PDMS testada foi de 3,6 mm. O espectrômetro de massas utilizado foi o OmniStar GSD 320- O Series e a vazão do gás de arraste (hélio) foi de 12 mL min<sup>-1</sup>.

Como foi descrito na seção 2.3.1.2, por meio deste teste foi possível determinar além da permeabilidade, o coeficiente de difusão pelo método do "time lag" e o coeficiente de sorção, este último pela relação  $P=DS$ .

Os testes realizados nesse aparato foram realizados em triplicata, sendo os resultados expressos como a média dos resultados  $\pm$  desvio padrão.

#### IV) Célula de permeação integral ou manométrica- Permeação 2

Neste sistema, a metodologia consiste em admitir os gases puros, CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> na pressão de alimentação desejada, em uma célula de permeação integral, contendo a membrana polimérica (PDMS) a fim de analisar a taxa de transferência do gás através

da membrana pela técnica integral manométrica (seção 2.3.1.1). A Figura 3.14 mostra a fotografia do aparato que se encontra montado no laboratório PAM na UFRJ.

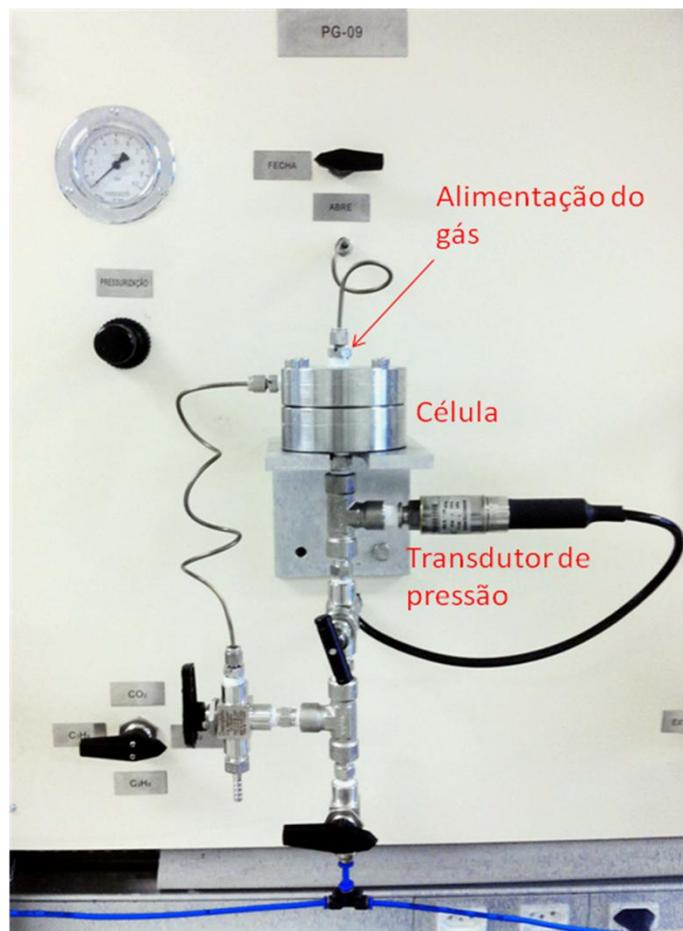


Figura 3.14. Célula de permeação integral utilizada

Uma membrana de PDMS, com espessura média de 462  $\mu\text{m}$  foi colocada na célula de permeação, cuja área é 6,05  $\text{cm}^2$ . Antes de se iniciar a aquisição de dados do permeado, o sistema foi submetido ao vácuo durante 15 minutos. Ajustou-se a pressão de alimentação do gás em aproximadamente 2bar e o lado do permeado foi mantido à pressão atmosférica. A temperatura do sistema foi mantida em 25°C ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Antes de cada experimento, ambos os lados (alimentação e permeado) da célula de permeação foram purgados com o gás permeante, abrindo e fechando a válvula V1 e V2 (Figura 3.15) várias vezes. O aumento da pressão do lado permeado foi monitorado através de um transdutor de pressão e os dados de corrente elétrica foram armazenados em um sistema de aquisição de dados (LogBox-Novus). Esses dados foram convertidos em pressão, através de uma curva de calibração do sistema. Assim que foi atingido o estado

estacionário, a Eq. 2.28 foi usada para avaliar a permeabilidade dos gases. Este ciclo foi repetido pelo menos 5 vezes na mesma pressão de alimentação, para cada gás estudado, sendo os resultados expressos como a média dos resultados  $\pm$  desvio padrão.

$$P = \frac{V_{sist}}{A \cdot \Delta P} \cdot \frac{T_{CNTP}}{T \cdot P_{CNTP}} \cdot \left( \frac{dp_1}{dt} \right) \quad \text{Eq. 3.8}$$

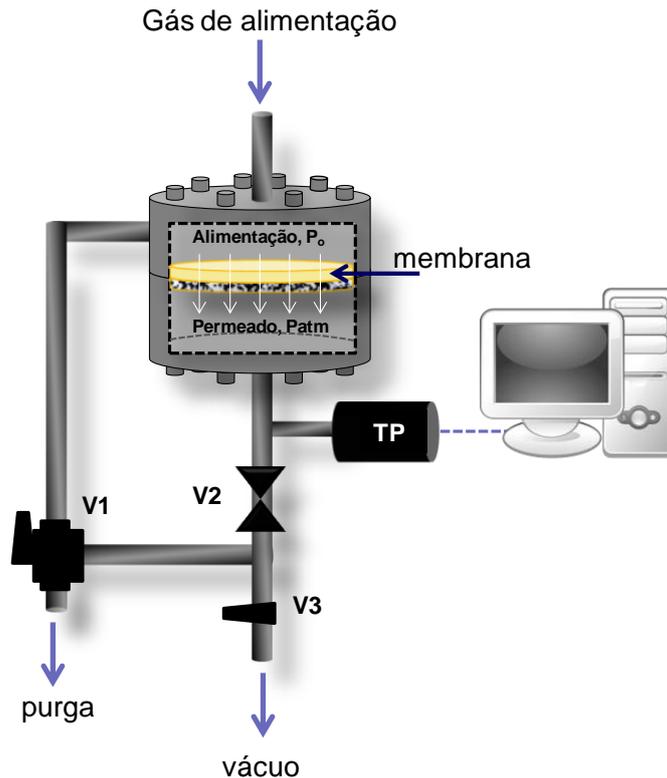


Figura 3.15. Representação da célula de permeação integral (Permeação 2)

#### V) Célula de permeação integral automática- Permeação 3

Avaliou-se também a permeação da mistura  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  na composição 50/50 (v/v) através da membrana de PDMS, usando uma célula de permeação integral manométrica automática (Figura 3.16). Nesse teste, primeiramente a composição da mistura dos gases na alimentação foi ajustada, controlando-se a vazão de entrada dos gases na célula de permeação através das válvulas automáticas V1 e V2. Assim como na célula de permeação integral descrita anteriormente, neste aparato os gases que permeiam através da membrana também ficam confinados em uma câmara e o sinal que é detectado pelo transdutor de pressão é proporcional à permeabilidade dos gases. Os gases ficam

confinados até se atingir uma pressão alta o suficiente para que a válvula V6 seja aberta e os gases permeados sejam analisados no Micro CG acoplado ao sistema (O'BRIEN *et al.*, 1986b).

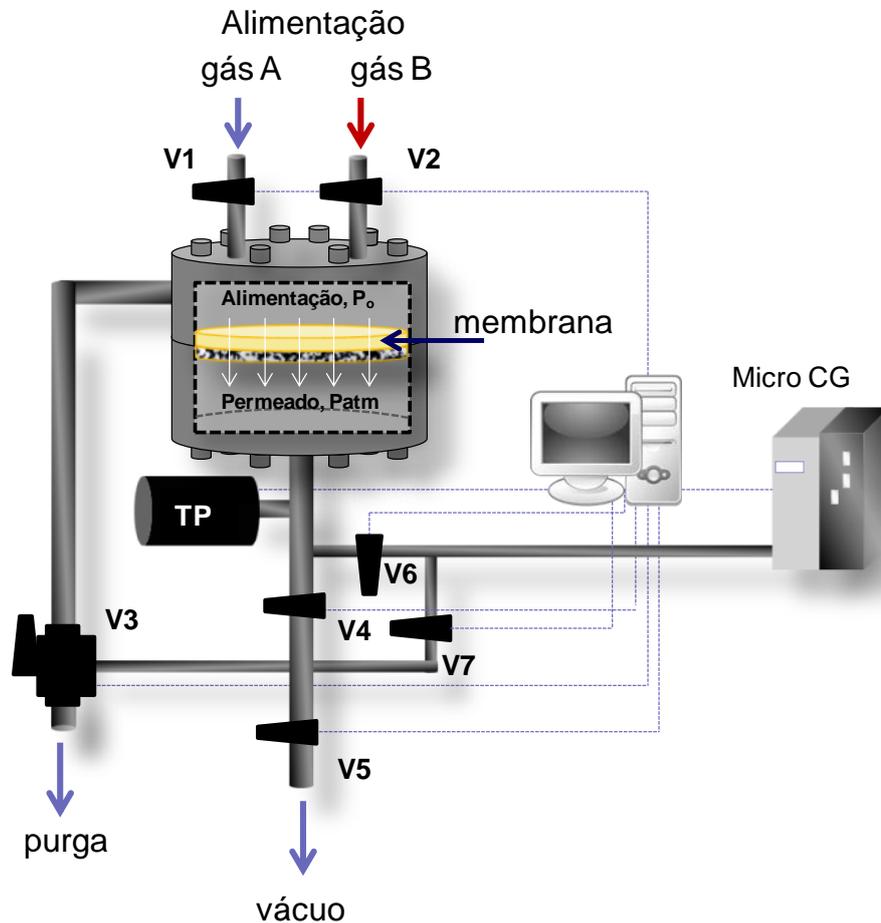


Figura 3.16. Representação esquemática da célula de permeação integral automática (Permeação 3)

Utilizou-se uma membrana de PDMS, com espessura média de 416  $\mu\text{m}$  na célula de permeação automática, cuja área de permeação é 9,08  $\text{cm}^2$ . Ajustou-se a pressão e a vazão dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  alimentados no sistema para que a composição da mistura atingisse 50/50 (v/v) e 1bar de alimentação. Do lado do permeado, os testes foram iniciados a partir do vácuo (0 bar). A temperatura do sistema foi mantida em  $30^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ . O aumento da pressão do lado permeado foi monitorado através de um transdutor de pressão e os dados de corrente elétrica foram armazenados em um sistema de aquisição de dados. A composição do gás no permeado foi obtida amostrando-se o gás pela abertura da V6, sempre que a pressão do lado do permeado atingia 0,8 bar.

Após a medida da composição, o lado do permeado era novamente evacuado para se iniciar um novo teste, realizando-se um total de 5 réplicas. A composição do gás foi obtida por cromatografia, usando um Micro CG Agilet 490, dotado com um detector de condutividade térmica (DCT) e equipado com uma coluna Poraplot U, e utilizando hélio como gás de arraste. A partir dos dados de composição e da variação  $dp/dt$  registrada, a permeabilidade dos gases em mistura foi calculada pela Eq. 3.9.

$$P = \frac{y_{i,1} V_{sist}}{A \cdot (p_2 y_{i,2} - p_1 y_{i,1})} \cdot \frac{T_{CNTP}}{T \cdot P_{CNTP}} \cdot \left( \frac{dp_1}{dt} \right) \quad \text{Eq. 3.9}$$

onde  $y_{i,1}$  é a composição do gás  $i$  no permeado,  $V_{sist}$  é o volume da célula de permeação;  $A$  é a área de permeação;  $p_2$  é a pressão de gás a alimentação;  $y_{i,2}$  é a composição do gás  $i$  na alimentação;  $p_1$  é a pressão no lado do permeado;  $T_{CNTP}$  é a temperatura do gás nas condições normais de temperatura e pressão;  $T$  é a temperatura do teste;  $P_{CNTP}$  é a pressão nas condições normais de temperatura e pressão;  $dp_1/dt$  é a taxa de aumento da pressão no permeado.

### 3.3.4.3 Propriedades de Transporte de CO<sub>2</sub> puro em PDMS

Mediu-se o coeficiente de sorção (S) do CO<sub>2</sub> puro em PDMS na célula de sorção de mistura projetada neste trabalho e o resultado obtido foi comparado ao valor obtido experimentalmente na célula de sorção dos gases puros (célula de gás puro), e comparado também aos valores de sorção obtidos na célula de permeação diferencial (Permeação 1).

Pode-se observar na Tabela 3.3 que o coeficiente de sorção obtido pela célula de sorção projetada foi de  $1,08 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \text{ (CNTP) cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ , valor próximo ao obtido pela célula de sorção de gases puros que foi  $0,95 \pm 0,10 \text{ cm}^3 \text{ (CNTP) cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$  e também próximo ao valor obtido no aparato de permeação diferencial (Permeação 1) que foi  $0,9 \pm 0,08 \text{ cm}^3 \text{ (CNTP) cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ . Embora os experimentos de sorção de gases e de permeação diferencial tenham bases distintas do ponto de vista teórico, instrumental e operacional, foi possível se atingir valores de coeficiente de sorção próximos.

Na Figura 3.17, pode-se observar que o coeficientes de sorção obtido na célula de sorção de gases multicomponentes é também próximo dos valores encontrados na literatura, em condições de temperatura e pressão semelhantes às utilizadas nos experimentos realizados. MERKEL e colaboradores (2000) obtiveram as propriedades de transporte em uma célula de sorção simples, pelo método do decaimento de pressão, a 35°C em pressão de equilíbrio de aproximadamente 2 bar. SADRZADEH e colaboradores (2010) também se utilizaram do método de decaimento de pressão, em uma célula de sorção simples, operando a 35°C e pressão final de 2 bar. DHINGRA & MARAND (1998) obtiveram as propriedades de transporte por meio de uma célula de permeação diferencial, pelo método do *time-lag*, a 35°C e pressão de alimentação de 2 bar.

Algumas diferenças entre os valores podem ser observados e podem ser atribuídas às pequenas diferenças encontradas nas condições de temperatura e pressão entre os sistemas, como por exemplo os sistemas de MERKEL, SADRZADEH e DHINGRA que foram operados a 35°C enquanto o sistema projetado foi operado a 30°C.

Tabela 3.3. Coeficiente de solubilidade do CO<sub>2</sub> em PDMS obtido por diferentes técnicas a 30°C, e comparado com dados da literatura

Fonte	S [cm <sup>3</sup> (CNTP) cm <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup> ]
<b>Célula projetada</b>	<b>1,08 ± 0,02</b>
Célula de gás puro	0,95 ± 0,10
Permeação 1*	0,90 ± 0,08
Merkel <i>et al.</i> , 2000**	1,05 ± 0,01
Sadrzadeh <i>et al.</i> , 2010**	1,58 ± 0,15
Dhingra <i>et al.</i> , 1998**	1,14 ± 0,10

\* Permeação 1: permeação diferencial; \*\* ensaios realizados a 35°C

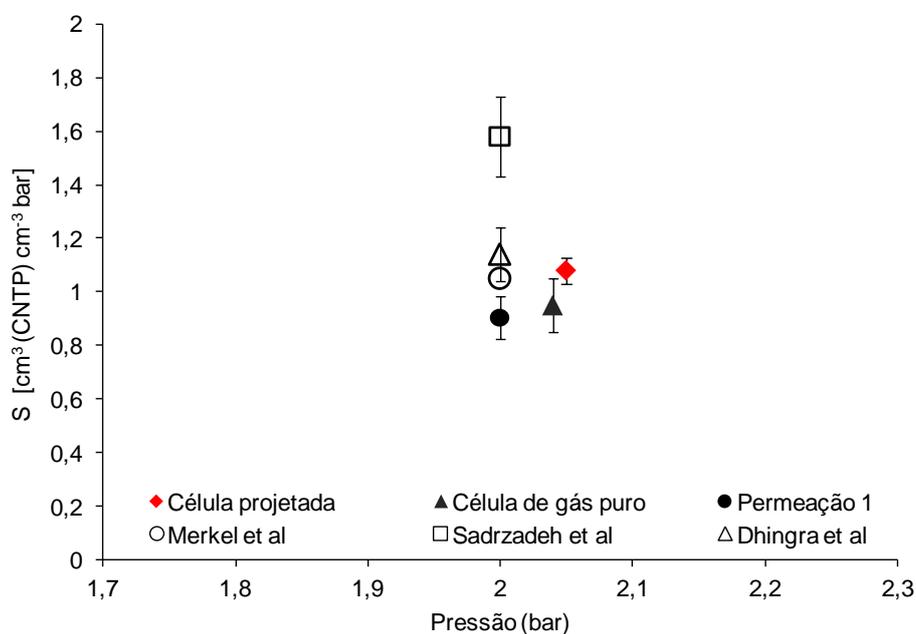


Figura 3.17. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em PDMS, obtidos neste trabalho, a 30°C e obtidos da literatura

A partir dos dados de cinética de sorção do CO<sub>2</sub> na membrana de PDMS, calculou-se o coeficiente de difusão na célula de sorção projetada e comparou-se com aquele obtido pela célula de sorção simples. Além disso, comparou-se também com o coeficiente de difusão obtido pela célula de permeação diferencial, a partir do método do *time lag* (Permeação 1).

A Tabela 3.4 mostra que o coeficiente de difusão obtido na célula de sorção projetada é também próximo aos obtidos pelos demais sistemas. Na Figura 3.18, pode-

se observar que os valores dos coeficientes de difusão obtidos experimentalmente nos trabalhos de MERKEL e colaboradores (2000), SADRZADEH e colaboradores (2010) e DHINGRA (1998) encontram-se na mesma ordem de grandeza e dentro de uma faixa de variação idêntica ao obtido na célula de sorção projetada.

O coeficiente de difusão reflete a facilidade com a qual as moléculas se difundem através do volume livre da membrana. Alguns fatores como: diferença na composição do polímero, presença de algum aditivo e diferença no grau de reticulação do PDMS podem causar alterações na mobilidade segmental das cadeias poliméricas da membrana (GHOSAL; FREEMAN, 1994; BAKER, 2004, STANNETT, 1968). Com isso, é possível que as poucas diferenças encontradas entre os valores de coeficiente de difusão obtidos e os da literatura sejam atribuídas a esses fatores.

Tabela 3.4. Coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub> em PDMS, obtido por diferentes técnicas neste trabalho e registrado na literatura (T = 30°C)

Fonte	D (cm <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>5</sup>
<b>Célula projetada</b>	2,49 ± 0,26
Célula de gás puro	2,50 ± 0,13
Permeação 1*	2,21 ± 0,14
Merkel <i>et al.</i> , 2000**	2,50 ± 0,10
Sadrzadeh <i>et al.</i> , 2010**	2,30 ± 0,10
Dhingra <i>et al.</i> , 1998**	2,00 ± 0,10

\* Permeação 1: permeação diferencial; \*\* ensaios realizados a 35°C

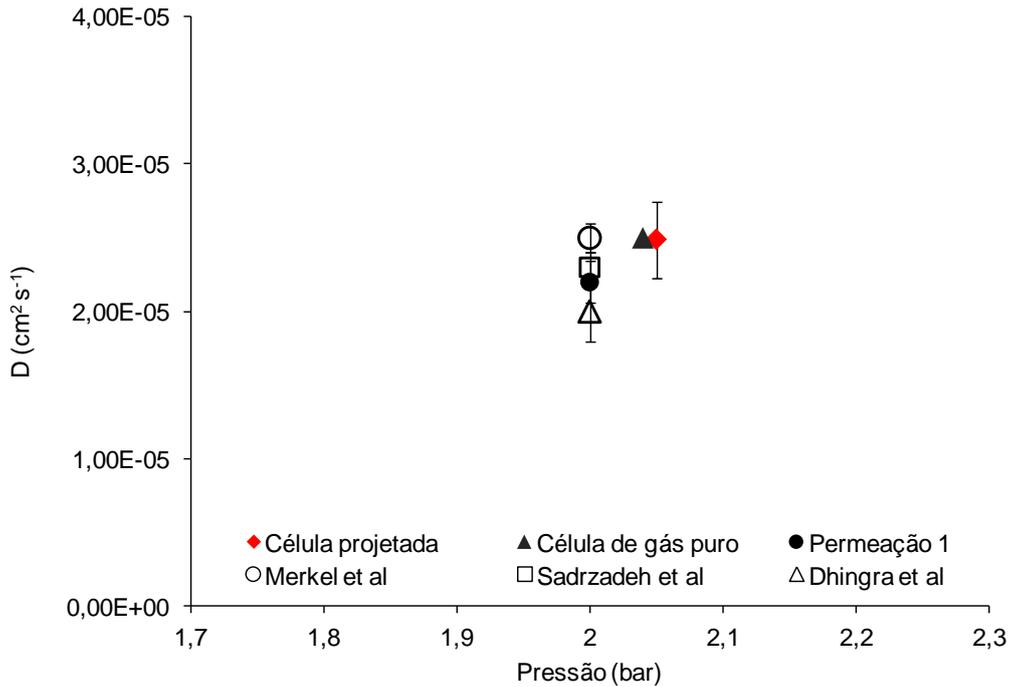


Figura 3.18. Coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub> em PDMS, obtidos neste trabalho, e obtidos da literatura

A partir dos dados de coeficiente de sorção e difusão obtidos na célula de sorção projetada, calculou-se a permeabilidade do CO<sub>2</sub> através do PDMS. Na Tabela 3.5 e na Figura 3.19, pode-se observar que os valores de permeabilidade obtidos na célula projetada também são próximos àqueles observados nos demais sistemas testados e também aos da literatura. Esse é um resultado esperado que corrobora os valores de S e D obtidos acima. As diferenças observadas podem estar associadas aos fatores anteriormente descritos como: diferença nas condições de pressão de operação dos sistemas e as incertezas quanto à estrutura e a composição do PDMS utilizado na literatura.

Tabela 3.5. Coeficiente de Permeabilidade para CO<sub>2</sub> em PDMS, obtido por diferentes técnicas e obtido da literatura.

Fonte	P (Barrer)
<b>Célula projetada</b>	3.586 ± 223
Célula de gás puro	3.159 ± 158
Permeação 1*	2.617 ± 269
Permeação 2**	2.873 ± 287
Merkel <i>et al.</i> , 2000***	3.499 ± 700
Sadrzadeh <i>et al.</i> , 2010***	4.600 ± 200
Dhingra <i>et al.</i> , 1998***	3.000 ± 210

\* Permeação 1: permeação diferencial; \*\* Permeação 2: Permeação integral; \*\*\* ensaio a 35°C

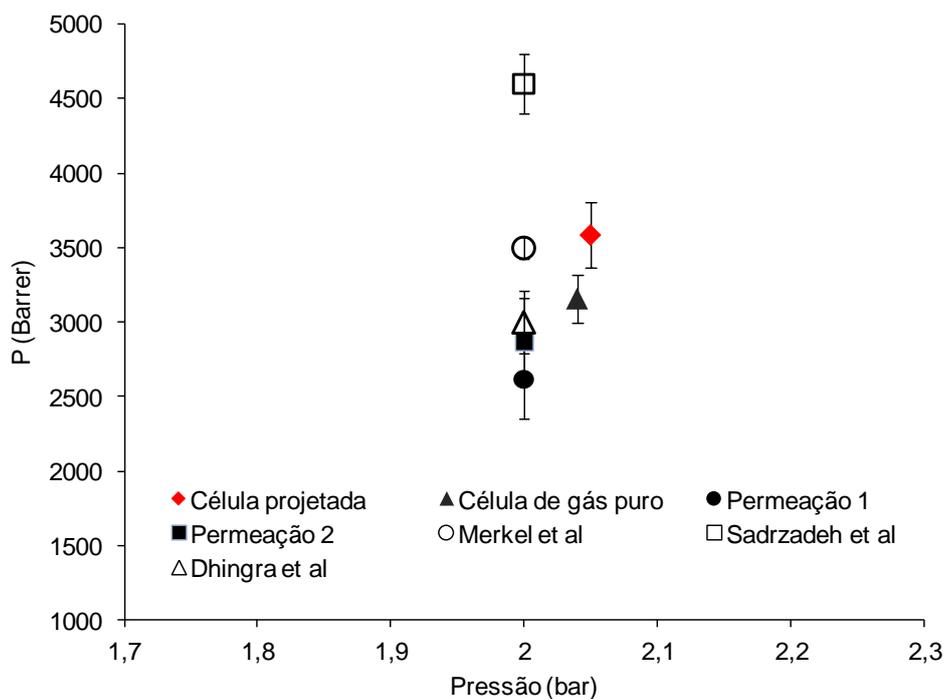


Figura 3.19. Coeficiente de permeabilidade do CO<sub>2</sub> em PDMS, a 30°C obtido neste trabalho e da literatura

#### 3.3.4.4 Propriedades de transporte do CH<sub>4</sub> puro em PDMS

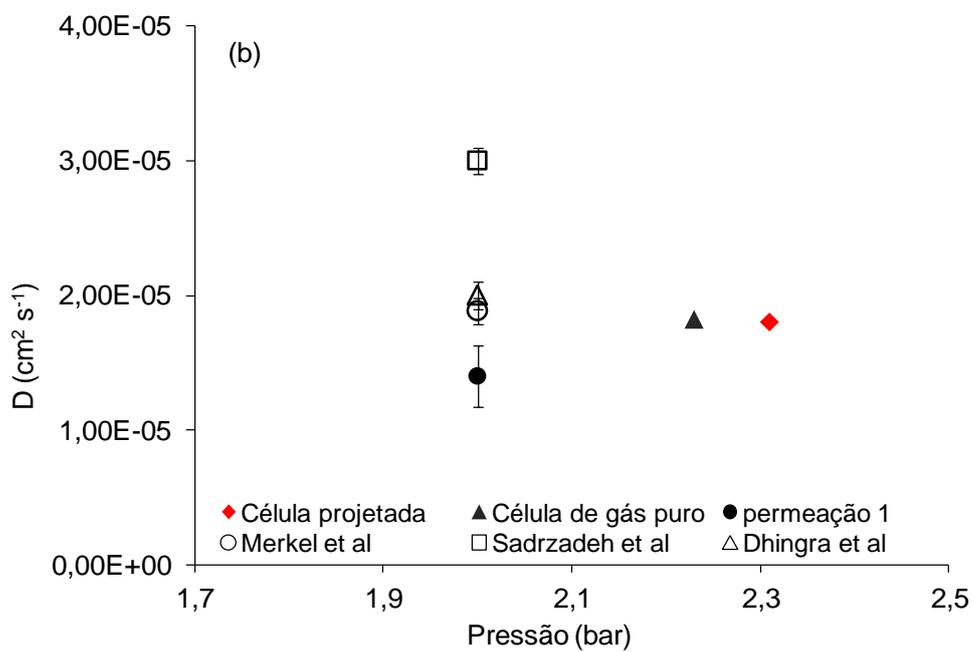
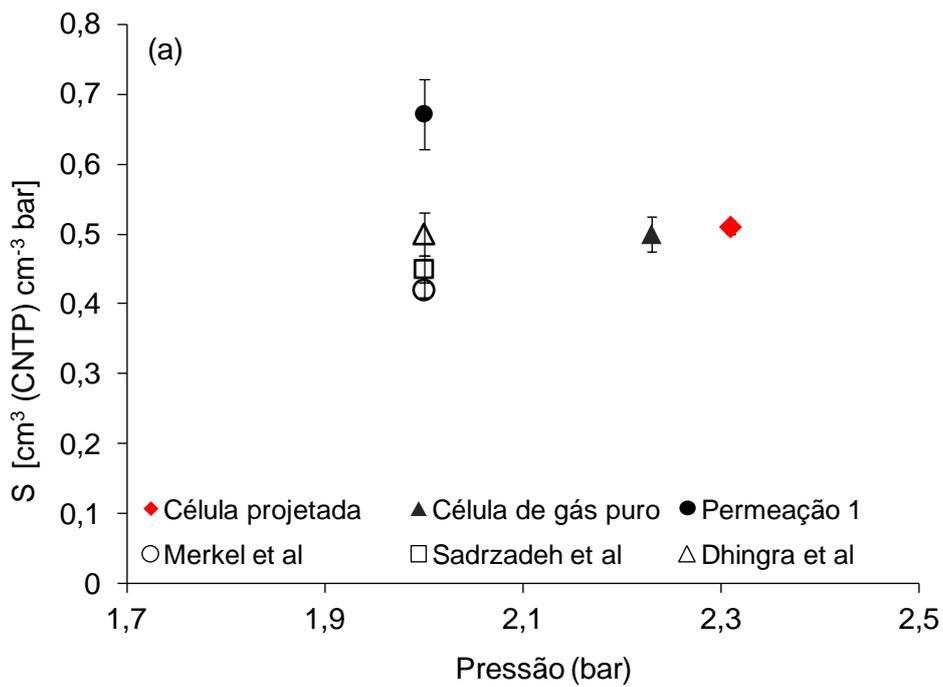
As propriedades de transporte do CH<sub>4</sub> em PDMS foram obtidas na célula de sorção projetada e os resultados foram também comparados com os outros aparatos

experimentais do laboratório e com a literatura. Na Tabela 3.6, pode-se observar que o coeficiente de sorção obtido pela célula de sorção projetada foi de  $0,51 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{ (CNTP)cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$ , que é um valor muito próximo àqueles inferidos pelos aparatos de sorção de gases puros e de permeação 1 e situa-se numa faixa de variação idêntica àquela registrada na literatura. Do mesmo modo, o coeficiente de difusão ( $1,80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e o coeficiente de permeabilidade (1.220 Barrer) obtidos no novo aparato, também são muito próximos aos valores obtidos nos outros aparatos. As Figuras 3.20 (a), (b) e (c) comparam esses resultados separadamente. Assim como para o  $\text{CO}_2$ , as diferenças observadas entre os resultados obtidos por este trabalho e os obtidos da literatura, podem ser atribuídas ao fato das propriedades serem medidas em condições de pressão ou temperatura não exatamente iguais as dos experimentos realizados, ou, às possíveis diferenças estruturais do PDMS utilizado.

Tabela 3.6. Sorção, difusão e permeação de  $\text{CH}_4$  puro em membrana de PDMS a  $30^\circ\text{C}$ , obtidos por diferentes técnicas e comparado com a literatura.

Fonte	S [cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> bar]	[D ± Desvio] x 10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	P (Barrer)
<b>Célula projetada</b>	$0,51 \pm 0,01$	$1,80 \pm 0,03$	$1.220 \pm 13,6$
Célula de gás puro	$0,50 \pm 0,10$	$1,82 \pm 0,04$	$1.229 \pm 20,0$
Permeação 1*	$0,67 \pm 0,05$	$1,40 \pm 0,22$	$1.243 \pm 134,0$
Permeação 2**	-	-	$980 \pm 49,0$
Merkel <i>et al.</i> , 2000***	$0,42 \pm 0,01$	$1,88 \pm 0,1$	$1.200 \pm 40,0$
Sadrzadeh <i>et al.</i> , 2010***	$0,45 \pm 0,02$	$3,00 \pm 0,1$	$1.629 \pm 40,0$
Dhingra <i>et al.</i> , 1998***	$0,50 \pm 0,03$	$2,00 \pm 0,1$	$1.000 \pm 50,0$

\* Permeação 1: permeação diferencial; \*\* Permeação 2: Permeação integral; \*\*\* ensaios realizados a  $35^\circ\text{C}$



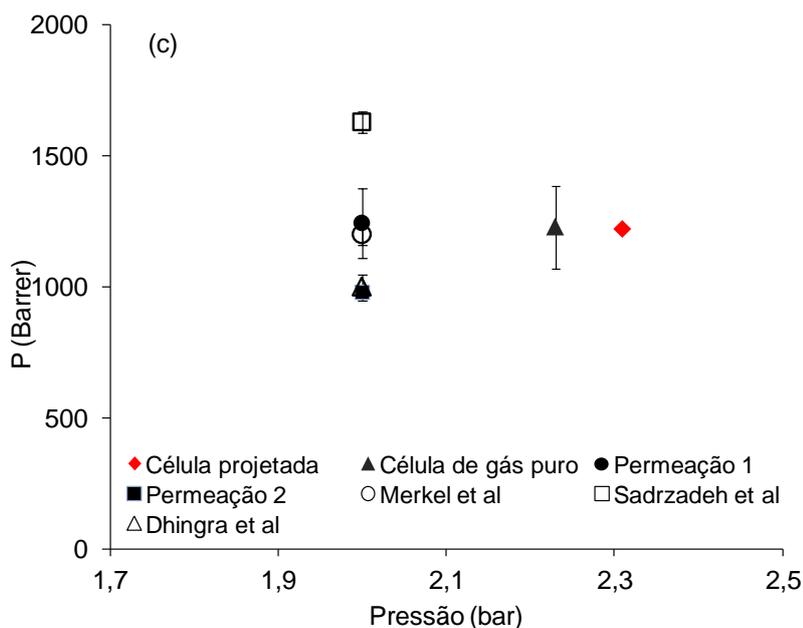


Figura 3.20. Solubilidade (a), coeficiente de difusão (b) e permeabilidade (c) do CH<sub>4</sub> em PDMS, obtidos neste trabalho a 30°C e obtidos da literatura

#### 3.3.4.5 Propriedades de transporte do CO<sub>2</sub> na mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em PDMS

A fim de complementar a validação, fez-se uma análise preliminar do coeficiente de sorção do CO<sub>2</sub> em mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, na membrana de PDMS, utilizando a célula de sorção projetada. Neste sistema foram realizados testes a 30°C, com pressões de alimentação da mistura variando de 3,68 bar a 7,58 bar e duas composições de mistura (43/57 e 50/50 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) Para favorecer a homogeneização da mistura dos gases dentro da célula, assim que a mistura de gases foi alimentada no sistema, a temperatura do lado da alça foi elevada para 80°C por aproximadamente 10 minutos e em seguida retornou-se para a mesma temperatura do cilindro (30°C) até a finalização do teste.

Tabela 3.7. Influencia da pressão nos valores do coeficiente de solubilidade do CO<sub>2</sub> em PDMS obtido em ensaio da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 30°C

Pressão total de alimentação (bar)	%CO <sub>2</sub>	Pressão parcial na alimentação, p <sub>o,CO<sub>2</sub></sub> (bar)	Pressão parcial no equilíbrio, p <sub>f,CO<sub>2</sub></sub> (bar)	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> bar <sup>-1</sup> )
3,68	0,43	1,58	1,46	1,02
5,06	0,43	2,17	2,00	1,05
5,75	0,50	2,90	2,67	1,07
6,27	0,50	3,15	2,9	1,09
7,58	0,50	3,82	3,50	1,15

Os resultados da Tabela 3.7 mostram que o coeficiente de sorção do CO<sub>2</sub> em PDMS aumenta ligeiramente com o aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub> no sistema. Esses resultados foram comparados com os do trabalho de DHINGRA e colaboradores (1998) referentes à sorção do CO<sub>2</sub> em PDMS para várias composições de alimentação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> usando uma célula de permeação diferencial, operada à única pressão de alimentação de 2 bar a 35°C.

Pode-se observar, na Figura 3.21 que a influência da pressão na solubilidade do CO<sub>2</sub>, obtida por DHINGRA e colaboradores (1998), acompanha de modo compatível os resultados de presente trabalho.

Realizou-se também um teste utilizando o aparato de permeação diferencial de gases (Permeação 1). Esse teste foi realizado a uma pressão de alimentação de mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 1 bar, com 43% de CO<sub>2</sub> (p<sub>CO<sub>2</sub></sub> de 0,43 bar), e temperatura de 30°C. Pode-se observar na Figura 3.21 que a solubilidade obtida é coerente com o valor observado pelos mesmos pesquisadores a baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub> e corroboram o comportamento observado no teste de sorção na célula projetada.

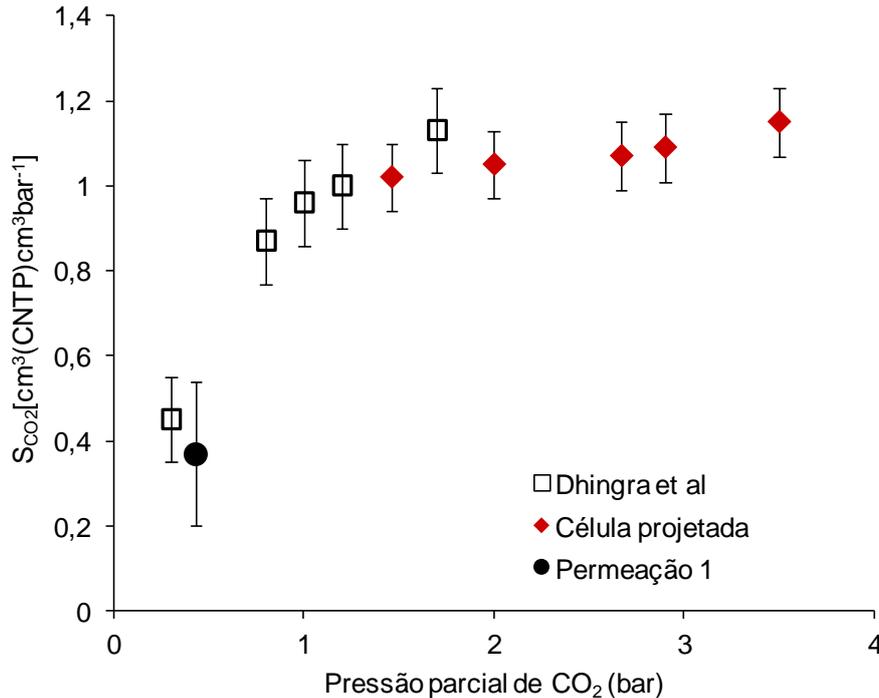


Figura 3.21. Influência da pressão na solubilidade do CO<sub>2</sub> em PDMS na presença de mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Dados obtidos neste trabalho em célula de sorção projetada (◆), dado do ensaio de permeação diferencial (●) e dados da literatura(□)

Para gases puros, é possível calcular o coeficiente de difusão através do ensaio de sorção. Para mistura de gases, no entanto, o teste de sorção fornece uma única curva de cinética de sorção, não sendo possível distinguir qual a contribuição de cada um dos gases durante a difusão. Uma maneira de se obter o coeficiente de difusão dos gases em mistura é através do teste de permeação diferencial (Permeação 1) pelo método do *time lag*. Entretanto, determinou-se o coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub> em mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de uma outra maneira: utilizando os dados de sorção obtido da célula de sorção de misturas multicomponentes projetada e os dados de permeação obtidos da célula de permeação integral automatizada (Permeação 3). Primeiramente, determinou-se a permeabilidade do CO<sub>2</sub> em mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em PDMS na célula de permeação automática. Foram utilizadas duas pressões de alimentação de mistura, 3 bar e 6 bar, ambos com composição de 50% de CO<sub>2</sub>, e temperatura de 30°C. Em seguida, utilizando os dados de solubilidade do CO<sub>2</sub> obtidos na célula de sorção projetada em duas pressões parciais de CO<sub>2</sub>: 1,46 bar e 2,9 bar calculou-se o coeficiente de difusão a partir do modelo de

sorção difusão, obtendo-se os valores  $2,83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  e  $2,65 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  reportados na Tabela 3.8.

Estes valores do coeficiente de difusão do  $\text{CO}_2$  são da mesma ordem de grandeza dos obtidos no teste realizado na célula de permeação diferencial (Permeação 1) e também corroboram a ordem de grandeza dos valores obtidos por DHINGRA *et al* (1998).

Tabela 3.8. Propriedades de transporte do  $\text{CO}_2$  em membrana de PDMS na presença de mistura  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  em função das pressões parciais de  $\text{CO}_2$ , a  $30^\circ\text{C}$

Fonte	$p_{\text{CO}_2}$ (bar)	S ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{bar}^{-1}$ )	$D \times 10^5$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	P (Barrer)
Célula projetada	1,46 <sup>(1)</sup>	1,02	<b>(2,83)</b> <sup>(3)</sup>	-
	2,90 <sup>(1)</sup>	1,09	<b>(2,65)</b> <sup>(3)</sup>	-
*Permeação 3	1,50 <sup>(2)</sup>	-		3.850
	3,00 <sup>(2)</sup>	-		3.891
*Permeação 1	0,43 <sup>(2)</sup>	0,38	2,50	1.276
Dhingra, 1998**	0,30 <sup>(2)</sup>	0,45	2,30	1.200
	0,80 <sup>(2)</sup>	0,87	2,30	1.800
	1,00 <sup>(2)</sup>	0,96	2,30	2.000
	1,20 <sup>(2)</sup>	1,00	2,30	2.200
	1,70 <sup>(2)</sup>	1,13	2,40	3.100

(1) pressão parcial de  $\text{CO}_2$  no equilíbrio; (2) Pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na alimentação; (3) valor calculado a partir da solubilidade e da permeabilidade; \*Permeação 1: célula de permeação diferencial, \*Permeação 3: célula de permeação integral automática; \*\* T =  $35^\circ\text{C}$

### 3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos resultados e validações comparativas realizadas, pode-se afirmar que se dispõe de uma célula e de um sistema de sorção capaz de realizar medidas de solubilidade de gases, em mistura ou puros em polímeros elastoméricos como PDMS, com precisão.

O sistema projetado e concebido para contornar as limitações dos sistemas existentes na literatura específica conta com um mecanismo inédito, que permite que as

amostras sejam coletadas ao final do ensaio de sorção, sem que a pressão operacional seja alterada (perturbação da condição de equilíbrio), evitando assim erros na medida do coeficiente de sorção. Além disso, por meio de um sifão térmico, pode-se gerar uma diferença de pressão e, portanto uma circulação forçada dos gases em contato com o polímero. Os resultados da análise da dinâmica de homogeneização da mistura de gases mostraram que esta circulação é capaz de acelerar o processo de homogeneização de uma mistura de gases no sistema.

A partir do teste de validação da célula projetada, monitoraram-se os coeficientes de sorção, difusão e permeação de gases puros e em mistura binária e comparou-se esses resultados com os da literatura, bem como com outros obtidos por outras técnicas e aparatos experimentais. Os resultados obtidos na célula projetada para misturas revelam-se compatíveis, reprodutíveis e com desvios experimentais menores.

A técnica desenvolvida revelou também quatro vantagens da célula de sorção projetada confrontada com a metodologia da permeação:

- 1) Na célula de permeação, a membrana polimérica densa utilizada, tanto na permeação diferencial quanto na permeação integral, deve ser isenta de microdefeitos e deve ser posicionada de modo a evitar a passagem de gás pelas laterais da membrana, pois isso pode mascarar a leitura da permeação dos gases. Para o ensaio realizado na célula de sorção aqui projetada, não há esta preocupação, basta somente se conhecer a espessura e a massa das tiras de polímero utilizado e alimentar os gases no sistema.
- 2) O segundo aspecto diz respeito a espessura da membrana e à pressão de alimentação dos gases no sistema. No aparato de permeação diferencial, o coeficiente de difusão é obtido a partir do método do "*time lag*". Para favorecer a observação do *time lag* deve-se aumentar a resistência à transferência de massa e/ou reduzir a força motriz do processo. Para isso, dependendo da permeabilidade dos gases no polímero, é necessário se utilizar membranas com espessuras muito elevadas, da ordem de 1 a 4 mm e pressões de alimentação muito reduzidas (NGUYEN, 1992). Para o PDMS, por exemplo, utilizou-se uma membrana com 3,6 mm de espessura e pressões entre 1 e 2 bar para se observar a formação do *time lag*. No ensaio realizado na célula de sorção projetada para

misturas, é possível se obter o coeficiente de difusão usando qualquer espessura de membrana, e qualquer pressão de alimentação.

3) O terceiro aspecto diz respeito aos erros associados ao método do "*time lag*". A literatura relata que a dispersão dos dados de vazão permeada no regime estacionário pode levar a grandes incertezas no coeficiente angular da melhor reta que represente a correlação vazão com tempo e, portanto a erros significativos na extrapolação dessa mesma reta com o eixo do tempo (marcando o instante que representa o *time lag*) e, portanto propagando erros nos valores calculados dos coeficientes de difusão e sorção dos gases (puros ou em mistura) (RUTHERFORD & DO, 1997; TAVEIRA *et al.*, 2003). Esses erros podem ser minimizados ao se utilizar o aparato construído e a metodologia de medida da sorção para inferir o coeficiente de difusão.

4) A quarta limitação das técnicas atuais e que é contornada refere-se à necessidade de um espectrômetro de massas devidamente calibrado para o monitoramento contínuo da composição dos gases no permeado para a obtenção do coeficiente de difusão (e cálculo do coeficiente de sorção) na membrana usando célula de permeação diferencial (tanto para os gases puros quanto em mistura). Para o aparato de sorção aqui projetado, é possível se obter o coeficiente de sorção e o coeficiente de difusão dos gases puros observando-se apenas a cinética de decaimento de pressão dos gases. E para a mistura de gases, o coeficiente de sorção pode ser obtido a partir do decaimento de pressão e da medida da composição dos gases no início e no final do teste.

Uma desvantagem da unidade de sorção de mistura projetada é a impossibilidade de se medir diretamente o coeficiente de difusão dos gases em mistura multicomponente, pois não é possível se distinguir a contribuição de cada um dos componentes gasosos na cinética de sorção observada. Tem-se um coeficiente de difusão efetivo que engloba a difusão de todos os gases na mistura. No entanto, como foi exemplificado neste capítulo, pode-se utilizar o coeficiente de sorção de cada um dos componentes da mistura pelo aparato de sorção projetado e, a partir dos dados de permeabilidade obtidos na célula de permeação integral, inferir-se o coeficiente de difusão de cada componente pelo modelo de sorção- difusão.

# **Capítulo 4 - Sorção e Difusão de Propano e Propeno Puros em PU e PUAg**

## **4.1 INTRODUÇÃO**

Com base no exposto no Capítulo 2, no que tange à necessidade de se compreender melhor o transporte de gases através das MTFs na separação de C<sub>3</sub>, principalmente devido ao fenômeno da plastificação, este capítulo trata do estudo da sorção e difusão de propano e propeno puros, em membrana de transporte facilitado contendo prata como agente transportador.

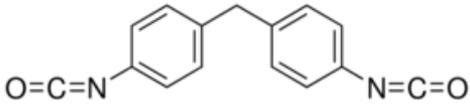
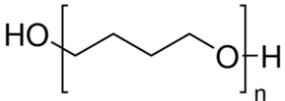
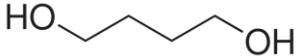
Inicialmente realizou-se um estudo detalhado da sorção de propeno e propano puros em membrana de poliuretano contendo nanopartículas de prata (PUAg) e em poliuretano (PU). E em seguida, fez-se um estudo difusão desses gases nessas membranas.

## 4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Materiais

As membranas foram produzidas utilizando-se um poliuretano termoplástico comercial, Elastollan 1100®, a base de poliéter, fornecido pela BASF/Brasil. Este PU é sintetizado a partir de um diisocianato aromático, um polioliol e o butanodiol como extensor de cadeia. As fórmulas estruturais destes três componentes estão mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Estruturas do poliuretano utilizado.

	MDI-4,4' metileno-bis-diisocianato
	Poli(tetrahidrofurano)
	1,4-Butanodiol

As cadeias da PU formada têm segmentos rígidos, reflexo da presença dos anéis aromáticos, e segmentos flexíveis devido ao poliéter. O solvente tetrahidrofurano (THF), bem como o sal trifluorometanosulfonato de prata ou triflato de prata ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ), utilizados como precursores na produção das membranas contendo nanopartículas de prata foram adquiridos das empresas Tédia e Aldrich Chemical, respectivamente, e utilizados sem purificação adicional. Os gases propano e propeno (pureza > 99.5%) foram adquiridos da empresa Linde e também usados diretamente.

### 4.2.2 Preparo das membranas de PU e PUAg

Para o preparo das membranas densas de poliuretano, o polímero foi previamente seco em estufa a 60 °C por 24h, e em seguida foi completamente solubilizado dissolvido em solvente THF, preparando-se uma solução a 8% (m/m) de PU que foi, posteriormente vertida em placa de Petri. O solvente foi evaporado em temperatura ambiente, por 24h para a formação do filme polimérico de PU, além disso,

os filmes formados foram submetidos a um processo de evaporação adicional, em dessecador por pelo menos 5 dias antes de serem usado nos ensaios de sorção. Os filmes obtidos apresentaram uma espessura média de 0,13 mm.

Para a produção das membranas de PU contendo nanopartículas de prata (PUAg), adicionou-se o sal triflato de prata à solução de PU descrita anteriormente, em quantidade adequada para o preparo de uma membrana contendo 50% (m/m) de sal (base seca) (POLLO, 2008; HABERT *et al.*, 2010). A solução foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 15 min, em seguida foi levada para agitação em sonicador por 30 min e vertida em placa de Petri. O solvente foi evaporado à temperatura ambiente sob exposição de irradiação ultravioleta por 15h para acelerar o processo de redução dos íons prata e a formação das nanopartículas de prata (Figura 4.1), além disso, os filmes formados foram submetidos a um processo de evaporação adicional, em dessecador por pelo menos 5 dias antes de ser usado nos ensaios de sorção. O sistema de irradiação ultravioleta é composto por duas lâmpadas de vapor de mercúrio UV-C (100 – 280 nm), com potência de 95 W e intensidade de irradiação de 15 W/m<sup>2</sup> (Phillips). Os filmes obtidos apresentam aproximadamente 20% (base seca) de nanopartículas de prata e uma espessura média de 0,170 mm.

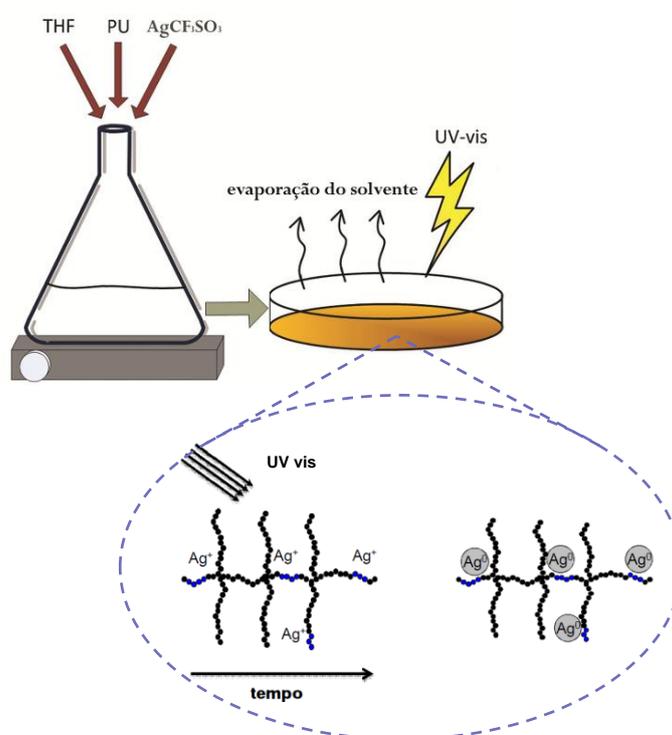


Figura 4.1. Esquema ilustrativo do método de preparo da membrana de PUAg

## 4.2.3 Caracterização das membranas

### 4.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para observar a morfologia das membranas produzidas. Foram obtidas imagens da superfície, da seção transversal e das partículas de prata usando um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 FEI, operando no modo de detecção de elétrons secundários, com aceleração de 20 ou 15 keV. Para a observação da seção transversal das membranas, amostras de diferentes partes da membrana foram fraturadas sob nitrogênio líquido. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento por recobrimento com aproximadamente 300 Å de ouro (sistema de recobrimento Jeol JFC 1500). Uma análise elementar foi realizada em local específico da membrana, utilizando-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV.

### 4.2.3.2 Análise termo mecânica dinâmico (DMA)

A temperatura de transição vítrea das membranas foi obtida por um analisador termo mecânico dinâmico (DMA), Perkin Elmer 8000, em modo de tensão (geometria de garra- *tension*), conforme fotografia da Figura 4.2, sob frequência de 1Hz e amplitude de 50  $\mu\text{m}$ . A taxa de aquecimento utilizada foi de 3  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e a faixa de temperatura avaliada foi entre -100 e 120  $^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi determinada através do pico obtido na curva de  $\tan(\delta)$ , que é definida como a razão entre o módulo viscoso ( $E_v$ ) e o módulo elástico ( $E_o$ ).

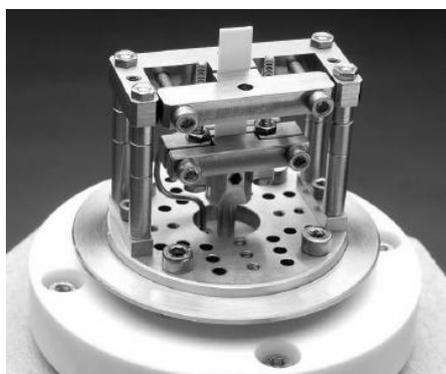


Figura 4.2 Garra utilizada no DMA em modo de tensão, tipo *single cantilever*.

#### 4.2.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho das amostras de PU e PUAg produzidas, usando um espectrômetro FT-IR Spectrum 100 Perkin-Elmer no modo reflectância atenuada (ATR). Os espectros foram registrados nos intervalos entre 4.000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , usando 16 varreduras por espectro.

#### 4.2.4 Análise da solubilidade dos gases puros nas membranas

A sorção dos gases puros foi determinada pelo método de decaimento de pressão, utilizando-se uma célula de volume simples (Figura 3.11) e operada como foi descrito na seção 3.3.4.2.

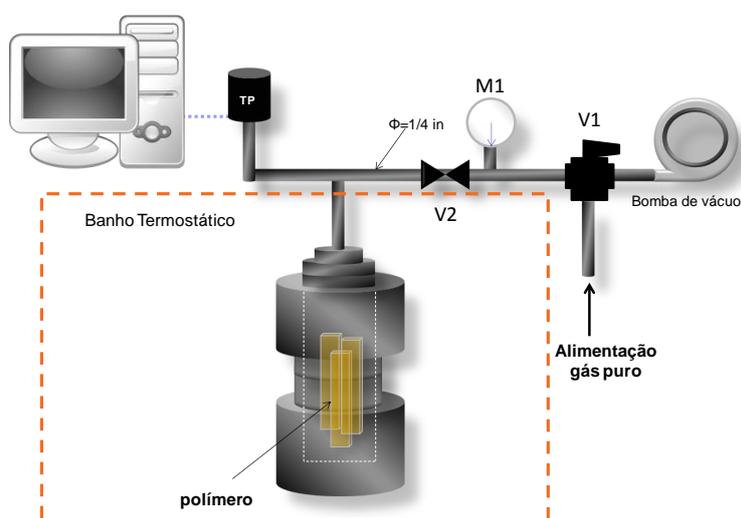


Figura 3.11. Representação esquemática do aparato de medida de sorção de gases puros

Para o teste realizado com a PUAg, amostra pesando cerca de 1,12 g dessa membrana foi utilizada na célula de sorção e para os testes com PU, usou-se amostra com cerca de 2,74 g. As membranas foram cortadas em tiras e dispostas no interior da câmara de sorção que foi posteriormente evacuada por pelo menos 5h para remover quaisquer gases dissolvidos na matriz polimérica. Em seguida, ajustou-se a pressão de alimentação do gás puro (propeno ou propano) no manômetro M1 e, posteriormente alimentou-se o gás no sistema, abrindo-se a v2 e fechando-a imediatamente, iniciando assim o processo de sorção do gás na membrana. O decaimento da pressão na célula se

inicia assim que a célula é pressurizada e está diretamente relacionada com a sorção do gás na membrana conforme, como descrito na seção 2.3.2.2, Eq. 2.34. O sistema foi mantido pressurizado, por pelo menos 15h, tempo selecionado após alguns testes de equilíbrio realizados durante 3 dias, verificando que 15h é um período adequado para que o equilíbrio seja alcançado, atingindo-se a pressão final,  $p_f$ . O volume da câmara de sorção é 58,75 mL, a densidade do polímero é  $1,16 \text{ g cm}^{-3}$  para o PU e  $1,62 \text{ g cm}^{-3}$  para o PUAg, ambas obtidas por picnometria.

Nos testes realizados, avaliou-se a sorção dos gases propano e propeno puros, em pressões de alimentação ( $p_o$ ) entre 1 e 7 bar e temperaturas de operação entre 15 e  $60^\circ\text{C}$ .

#### **4.2.5 Cinética de sorção dos gases puros na membrana de PU e PUag**

Como foi descrito na seção 2.3.2.4, a equação usada para descrever o comportamento da cinética de sorção considerou que a difusão pode ser descrita pela lei de Fick (Eq. 2.8). Supondo uma membrana plana de espessura  $l$ , com concentração inicial de gás  $C_o$ , mantida em contato com uma atmosfera de gás com concentração constante  $C_l$ , a solução analítica que relaciona o aumento da massa de gás dissolvida na amostra é descrita pela Eq. 2.37 (CRANK, 1975).

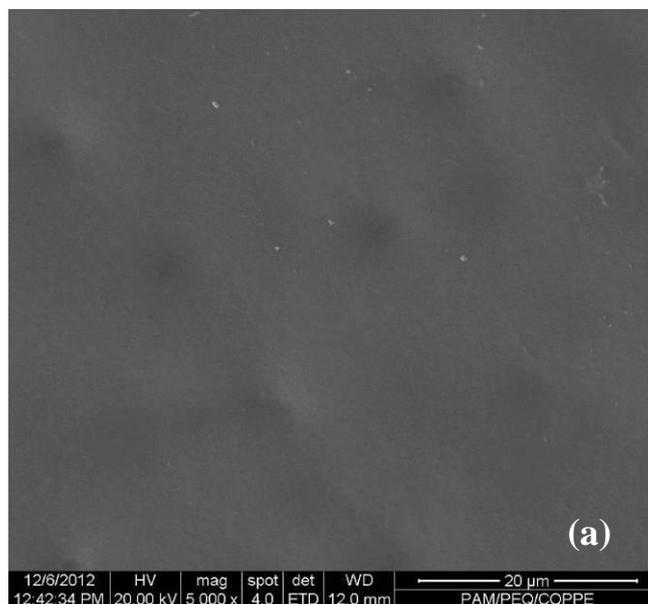
A espessura das membranas de PUAg e PU foram  $0,01662 \text{ cm}$  e  $0,0159 \text{ cm}$ , respectivamente. A massa de gás  $M_t$  foi determinada a cada instante, por meio da lei dos gases ideais, uma vez conhecidos: o volume da célula,  $58,75\text{mL}$ , a massa molar do gás ( $42 \text{ g mol}^{-1}$  para o propeno e  $44 \text{ g mol}^{-1}$  para o propano), a temperatura do teste,  $30^\circ\text{C}$ , a constante dos gases ideais e a pressão do gás, que foi registrada a cada 1 s por aquisição de dados.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Caracterização morfológica das membranas

As Figuras 4.3 (a) e (b) mostram a morfologia da face superior (frente de evaporação) das membranas de PU puro e PUAg, respectivamente. Observa-se que a superfície da membrana de PU é homogênea. Para a membrana de PU contendo prata (PUAg), têm-se as partículas bem definidas e dispersas na matriz de PU. As partículas de prata obtidas apresentam um tamanho médio, observado visualmente, abaixo de 100 nm.

A Figura 4.3 (c) mostra a morfologia da seção transversal da membrana de PUAg com uma espessura aproximada de 175  $\mu\text{m}$ . Pode-se observar que as partículas de prata estão homogeneamente dispersas ao longo de toda a seção transversal da membrana.



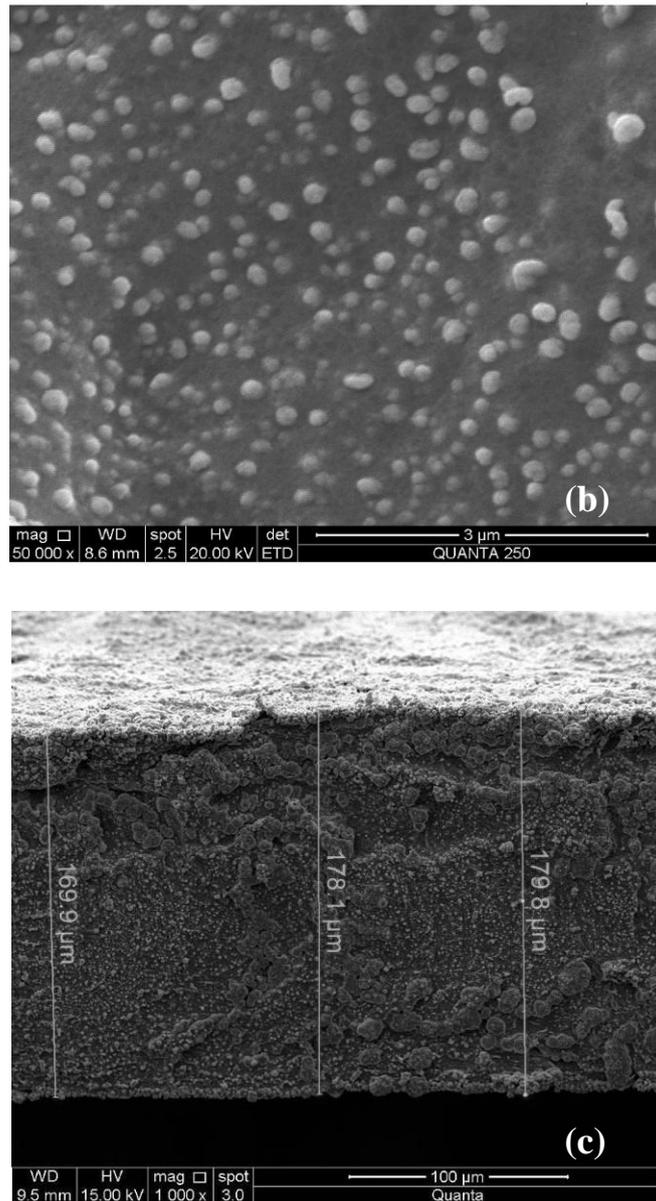


Figura 4.3 Fotomicrografias (MEV) das membranas de: PU superfície (a), PUAg superfície (b), e seção transversal da membrana de PUAg (c)

Foi feita uma análise elementar da superfície da membrana de PUAg por meio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), em uma região assinalada na Figura 4.4. Esta análise revelou a presença de prata elementar e elementos presentes no íon triflato ( $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ) como o oxigênio e o enxofre.

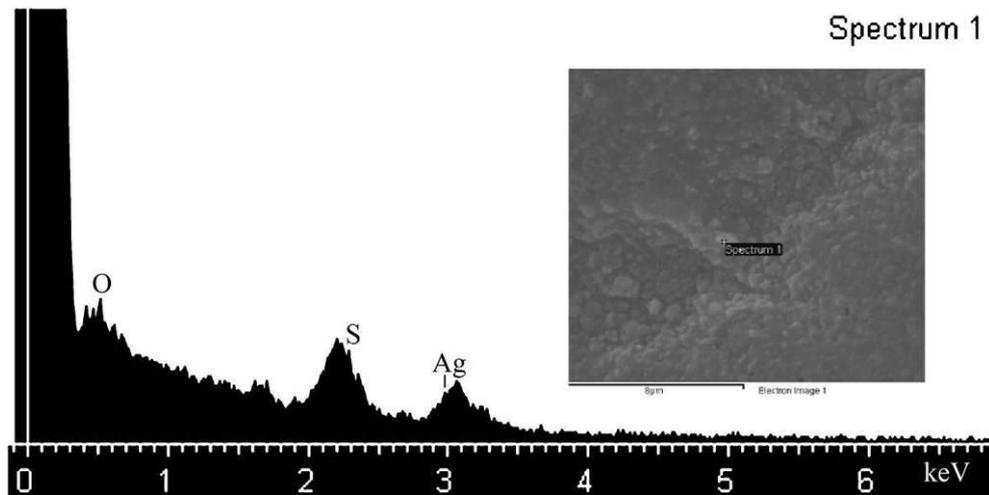


Figura 4.4. Fotomicrografia de MEV e espectro de EDS da superfície da membrana de PUAg

#### 4.3.2 Caracterização das membranas por DMA

A Figura 4.5 mostra aos termogramas da razão entre o módulo de perda e o módulo elástico ( $\tan\delta$ ) para o PUAg e para o PU. O valor de máximo observado na curva da  $\tan(\delta)$  está relacionado a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. A presença das partículas de prata (20% m/m) na matriz de PU aumentou a  $T_g$  do polímero, que passou de  $-22,2\text{ }^\circ\text{C}$  para  $1,76\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse resultado indica que a presença da prata na matriz polimérica reduziu a mobilidade segmental da cadeia polimérica, de modo que uma temperatura maior foi necessária para a ocorrer o relaxamento desses segmentos na membrana de PUAg.

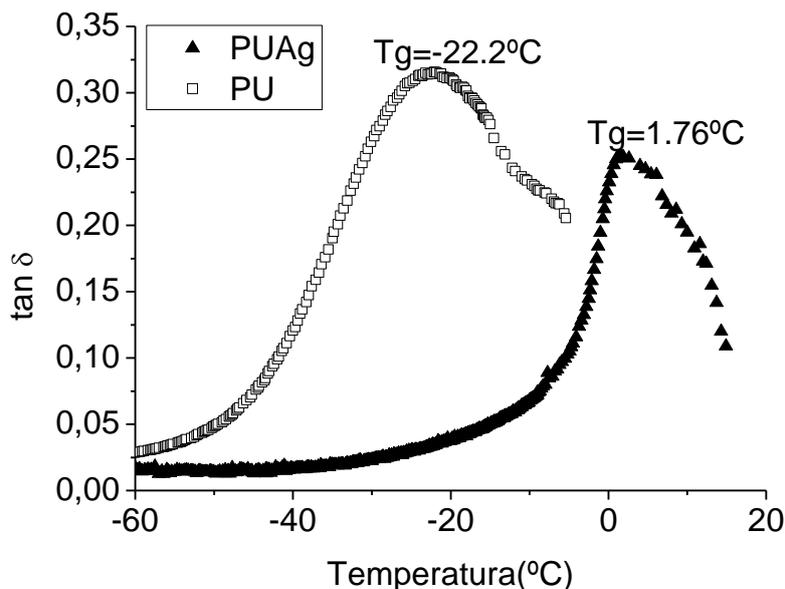


Figura 4.5. Termogramas no DMA para a membrana de PU e PUAg.

#### 4.3.3 Caracterização das membranas por FTIR

A Figura 4.6 mostra o espectro na região do infravermelho obtido para as membranas de PUAg e PU. O espectro da membrana de PUAg apresentou grandes modificações em relação ao PU puro, principalmente nas bandas entre a região de 1.220 e 1.310  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região corresponde às ligações dos grupamentos NH e CN presentes nos segmentos rígidos do polímero. Houve modificação também na região entre 1.080 e 1.100  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao grupamento do éter nos segmentos mais flexíveis. Verificou-se a redução da intensidade da banda na região 1.726  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao C=O. Essas modificações sugerem uma intensa interação desses grupamentos com as espécies presentes na membrana contendo prata (KHAN *et al.*, 2008). Essas modificações foram também observadas nas membranas produzidas por POLLO (2008). Observa-se também o surgimento de duas bandas atribuídas aos ânions triflato livre em 1.168  $\text{cm}^{-1}$  e 1.025  $\text{cm}^{-1}$  (SUTHANTHIRARAJ *et al.*, 2009. BERNSON *et al.*, 1995).

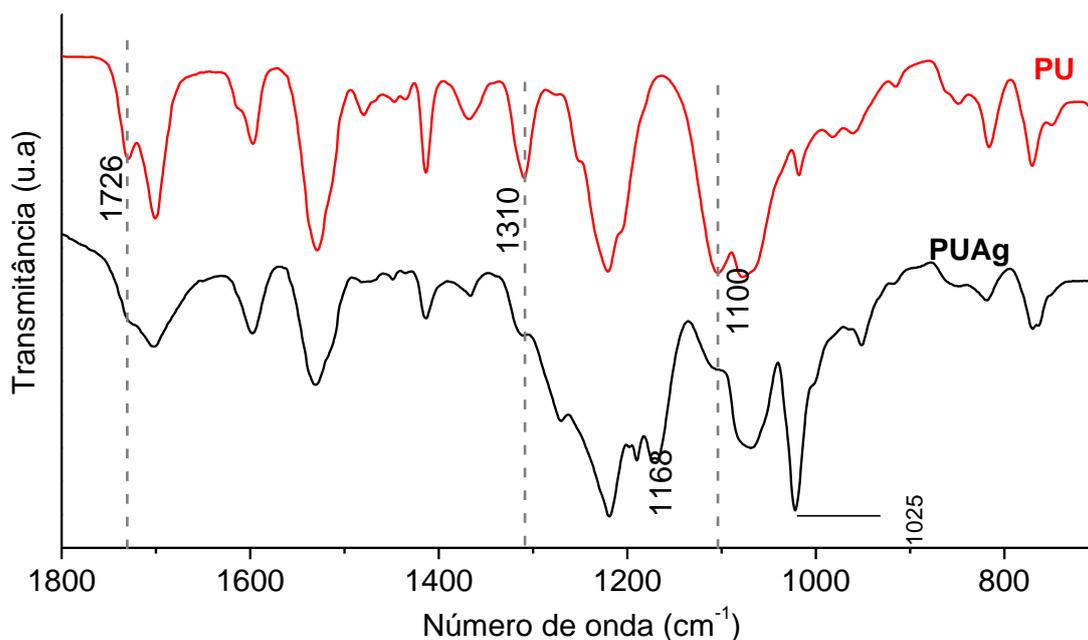


Figura 4.6 Espectrograma de FTIR para as membranas de PU e PUAg.

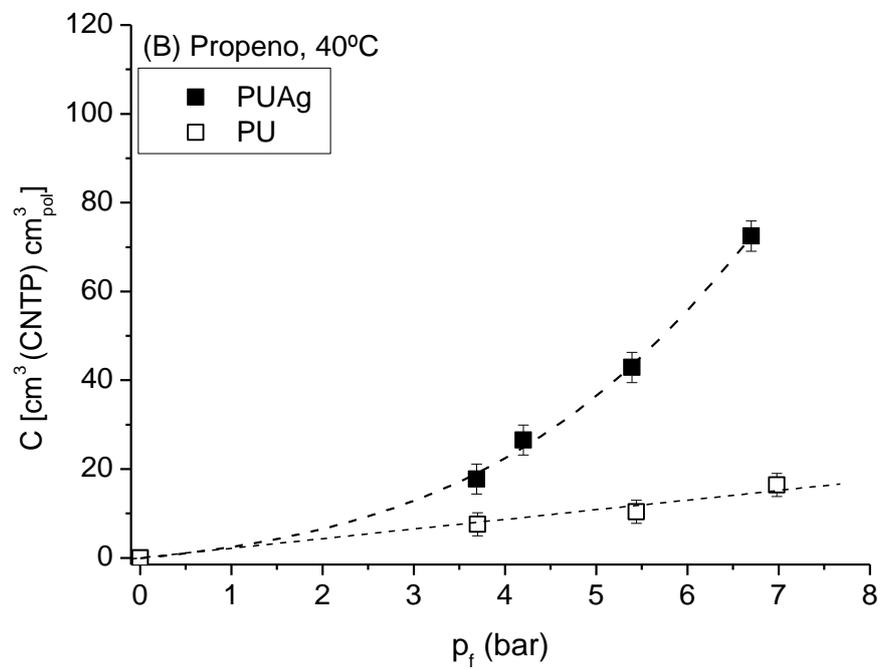
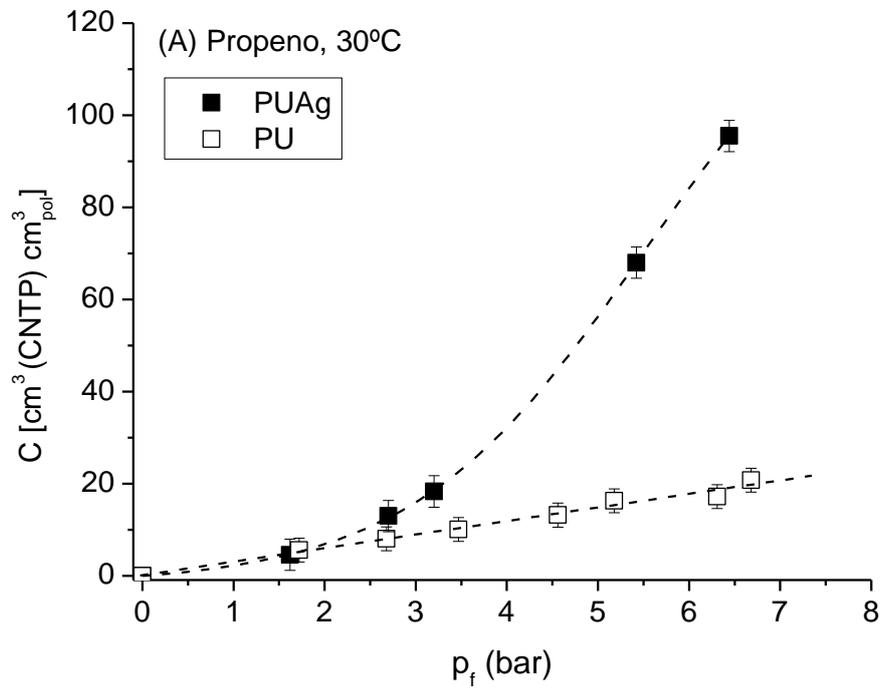
#### 4.3.4 Sorção de Gases Propano e Propeno Puros

##### 4.3.4.1 Solubilidade do propeno puro

Comparou-se a sorção do propeno puro em membranas de PUAg e PU, em diferentes pressões de alimentação e nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, como mostram as Figuras 4.7 (A), (B) e (C). A presença da prata na membrana de PUAg aumenta drasticamente a concentração de propeno na membrana. Por exemplo, a 30 °C e 5,5 bar, a concentração de propeno na membrana de PUAg é aproximadamente  $68 \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm}^{-3}_{\text{pol}}$ , enquanto para o PU puro é  $16,5 \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm}^{-3}_{\text{pol}}$ . A membrana contendo prata solubilizou cerca de 4,2, 3,5 e 3 vezes mais propeno que a membrana de PU puro nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C a 5,5 bar. Esse substancial aumento na capacidade de solubilização do propeno, observado na membrana de PUAg, fornece uma evidência clara de que o propeno é capaz de interagir fortemente com as nanopartículas de prata presente na membrana de PUAg produzida.

A interação presente entre o propeno e as nanopartículas de prata, garantem uma solubilidade elevada, chegando a ser da ordem de grandeza da solubilidade de membranas contendo íons  $\text{Ag}^+$ , como no sistema  $\text{POZ}/\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ , para o qual a

literatura registra solubilidade próxima de  $100 \text{ cm}^3 \text{ (CNTP)} \text{ cm}^{-3}$ , a  $25^\circ\text{C}$  e 4 bar (HONG, 2000).



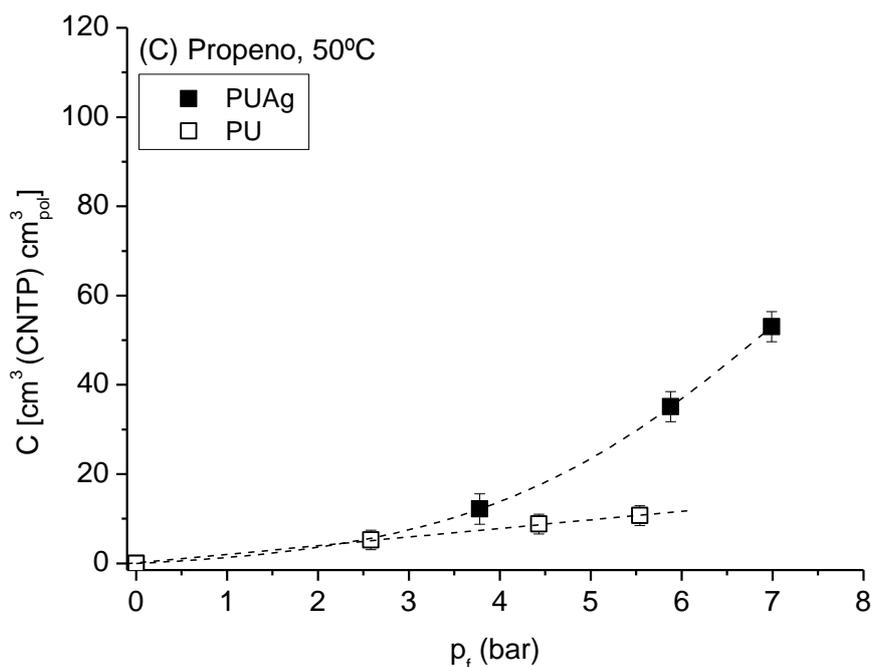


Figura 4.7. Isothermas de sorção de propeno em membrana de PUAg e de PU puro, a 30°C (A), 40°C (B) e 50°C (C).

Percebe-se que as isothermas de sorção de propeno em PU apresentam um comportamento linear, a Tabela 4.2 mostra que o modelo de Henry se ajusta com boa correlação a esses dados. No entanto, para a membrana de PUAg, não há boa correlação com o modelo de Henry devido à elevada afinidade entre o propeno e a prata presente na membrana de PUAg. Essa forte interação modifica a estrutura conformacional do polímero, aumentando a mobilidade dos seus segmentos, causando a plastificação do polímero. Isso torna o coeficiente de solubilidade do propeno em PUAg uma função da concentração do gás dissolvido na matriz da membrana (KLOPFER & FLACONNECHE, 2001).

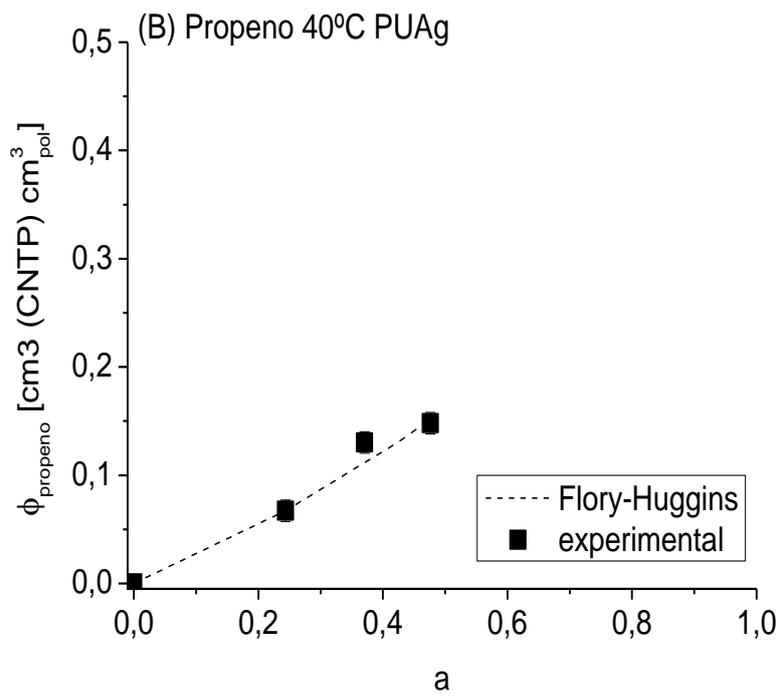
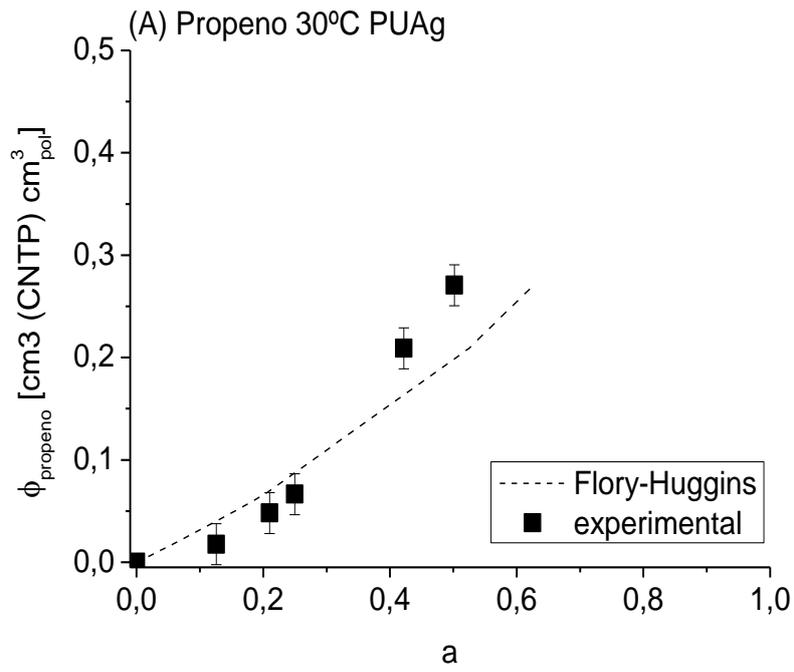
Tabela 4.2. Constante de solubilidade de Henry para o propeno em membranas de PU e PUAg a 30, 40 e 50°C.

Temperatura (°C)	PU	
	$k_D$ [cm <sup>3</sup> (CNTP) cm <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
30	2,90	0,99
40	2,16	0,99
50	1,96	0,99

A teoria de Flory- Huggins (Eq. 2.13) tem sido utilizada para descrever o comportamento da sorção de muitos solventes orgânicos em membranas elastoméricas, sendo um modelo que pode ser usado quando há plastificação do polímero (FAVRE *et al.*, 1993; SADRZADEH *et al.*, 2010; FLORY, 1942).

A Figura 4.8 mostra o ajuste do modelo de Flory-Huggins aos dados de sorção de propeno em PUAg. Pode-se observar na Tabela 4.3 que houve uma correlação desse modelo aos dados experimentais melhor que o modelo de Henry, na faixa de temperatura e pressão avaliada.

Sabe-se que quando  $\chi \geq 2$ , as interações polímero/gás são pequenas e quando  $\chi \leq 0,5$  essa interação é muito forte, e dependendo da intensidade, pode ocorrer a dissolução de um polímero não reticulado. Na Tabela 4.3, os baixos valores de parâmetro de interação de Flory, indicam a existência de uma forte interação entre o propeno e a membrana de PUAg. Embora o modelo de F-H apresente uma correlação com os dados experimentais melhor que o modelo de Henry, nesse modelo, o parâmetro de interação não depende da concentração de gás penetrante no sistema. Entretanto, outros modelos têm sido propostos para levar em consideração essa dependência e fornecer melhores correlações (TAKAGI & KIMURA, 1978; KONINGSVELD & KLEINTJENS, 1971).



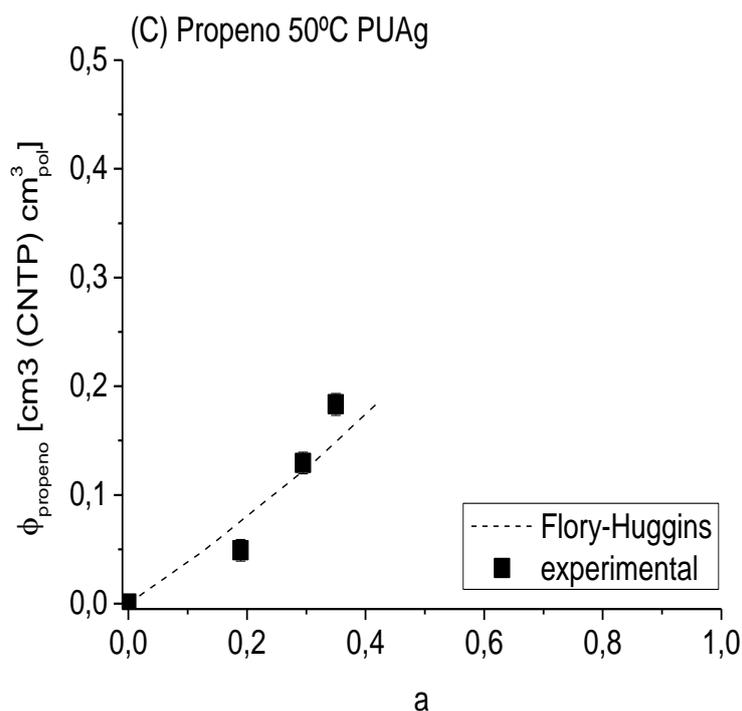


Figura 4.8 Ajuste do modelo de Flory- Huggins para a sorção de propeno em membranas de PUAg a 30 °C (A), 40 °C (B) e 50 °C (C) e  $a$  é atividade de gás no sistema, dado pela razão  $(p/p_{\text{sat}})$

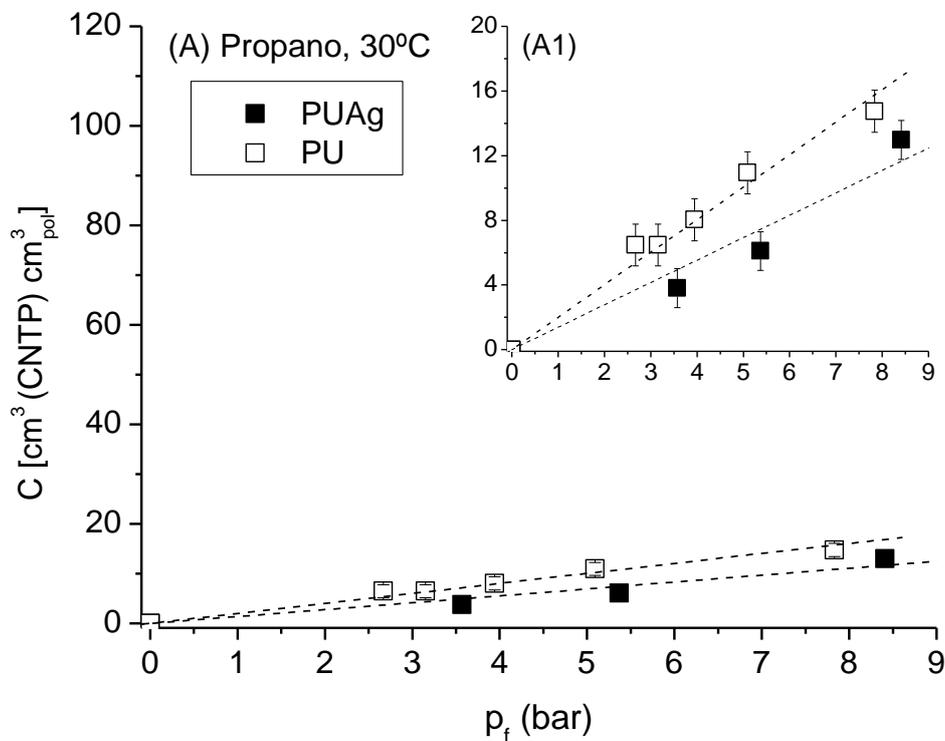
Tabela 4.3. Parâmetro de interação de Flory- Huggins para o sistema propeno/PUAg.

Temperatura (°C)	$\chi_{1\text{pol}}$	$R^2$
30	$0,08 \pm 0,12$	0,98
40	$0,24 \pm 0,10$	0,99
50	$0,01 \pm 0,12$	0,98

#### 4.3.4.2 Solubilidade do Propano puro

A solubilidade do propano em membrana de PUAg e PU foi avaliada, nas três temperaturas, de 30, 40 e 50 °C, como mostra a Figura 4.9. Os resultados obtidos mostraram que existe pouca diferença na concentração de propano solubilizado entre a membrana de PUAg e PU. A molécula de hidrocarboneto saturado é ignorada pelas nanopartículas, denotando-se inclusive uma ligeira redução da sua solubilidade em PUAg, comparada à da membrana de PU, em todas as pressões e temperaturas estudadas.

A solubilidade mássica do propano, calculada para a membrana de PU produzida é 180  $\mu\text{g}$  propano/100 mg de PU, e para a PUAg é 72  $\mu\text{g}$  propano/100 mg de PUAg, calculados a partir dos dados de sorção a 30 °C e 0,5 bar. Sabe-se que a capacidade de adsorção do propano na nanopartícula de prata é muito baixa, LEE e colaboradores (2014) estimaram valores entre 25 e 50  $\mu\text{g}$  de propano/100 mg de nanopartícula de prata a uma pressão de 0,5 bar. Isso justifica a redução observada na capacidade de sorção do propano para a membrana de PUAg, uma vez que essa membrana contém cerca de 20% (m/m) de nanopartículas de prata, que colaboram para a redução da sorção de propano da membrana de PUAg quando comparada ao PU.



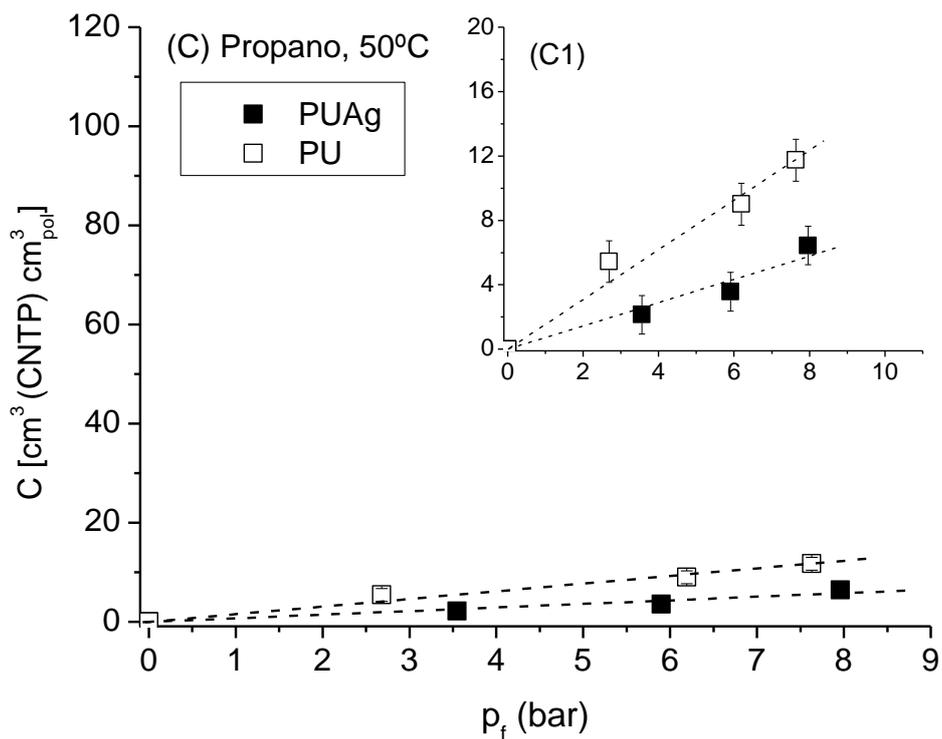
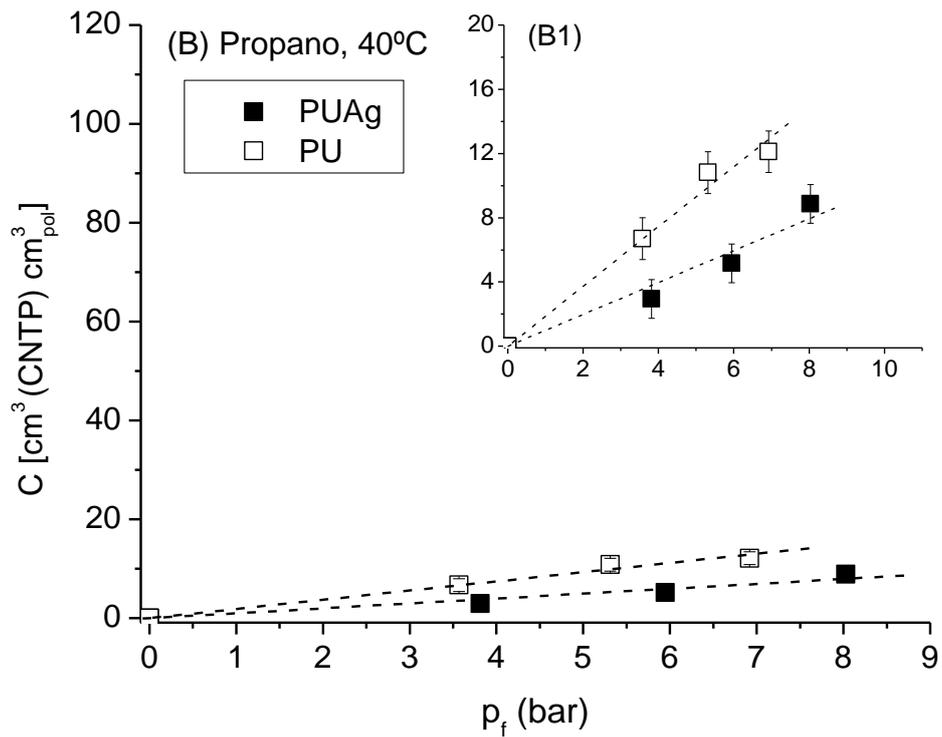


Figura 4.9. Isothermas de sorção do propano em membrana de PUAg (■) e PU (□), a 30°C (A), 40°C (B) e 50°C (C), sendo A1, B1 e C1 a ampliação de escala dos respectivos gráficos.

O modelo de Henry ajustou-se bem aos dados experimentais de sorção do propano em PUAg e PU para as três temperaturas estudadas. A ausência de interações específicas do propano com a PUAg faz com que um modelo como lei de Henry, que descreve a sorção independente da concentração de gás solubilizado, se ajuste bem aos dados experimentais, diferentemente do que foi observado para o propeno em PUAg.

Tabela 4.4. Constante de solubilidade de Henry para o propeno em membranas de PU e PUAg a 30 , 40 e 50°C.

Temperatura (°C)	PU		PUAg	
	$k_D$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_D$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
30	2,00	0,99	1,38	0,98
40	1,86	0,99	0,99	0,98
50	1,54	0,99	0,72	0,99

#### 4.3.4.3 Seletividade ideal estimada pela sorção

A partir dos dados de sorção de propeno e propano mostrados anteriormente, calculou-se a contribuição da sorção na seletividade ideal para as membranas de PU e PUAg. Para a avaliação que se pretende realizar, foram comparadas as isotermas de sorção de propeno e propano para cada membrana. A Figura 4.10 mostra as isotermas e a seletividade relativa à sorção para o propano e propeno em membrana de PUAg, a 30 , 40 e 50 °C. A comparação entre elas salienta que a concentração de propeno dissolvido na membrana é muito maior do que a concentração de propano dissolvido, em toda a faixa de pressão. Isso pode ser interpretado, como mencionado anteriormente, pela presença da dupla ligação nas moléculas de propeno que favorecem uma forte interação propeno/PUAg.

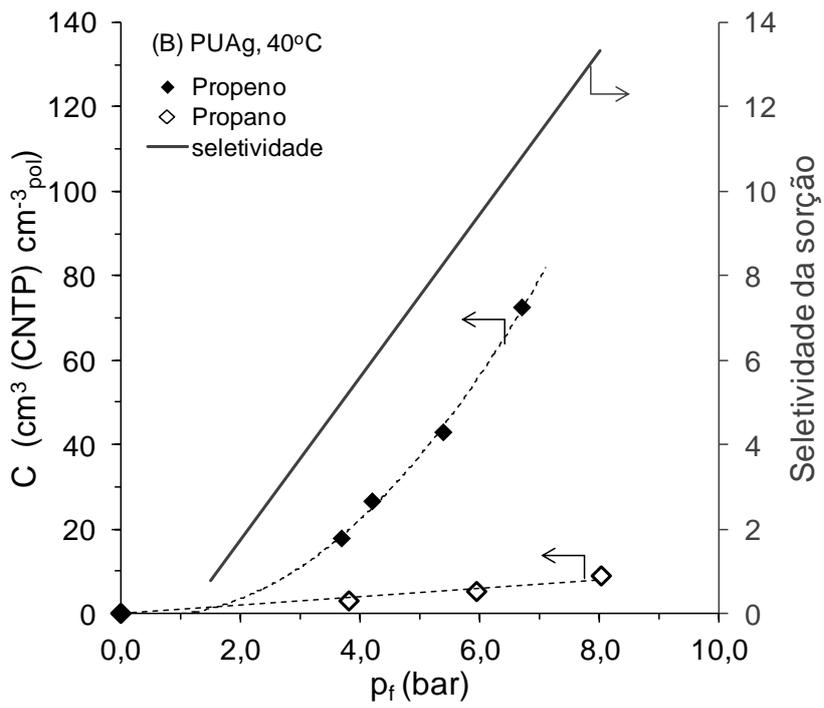
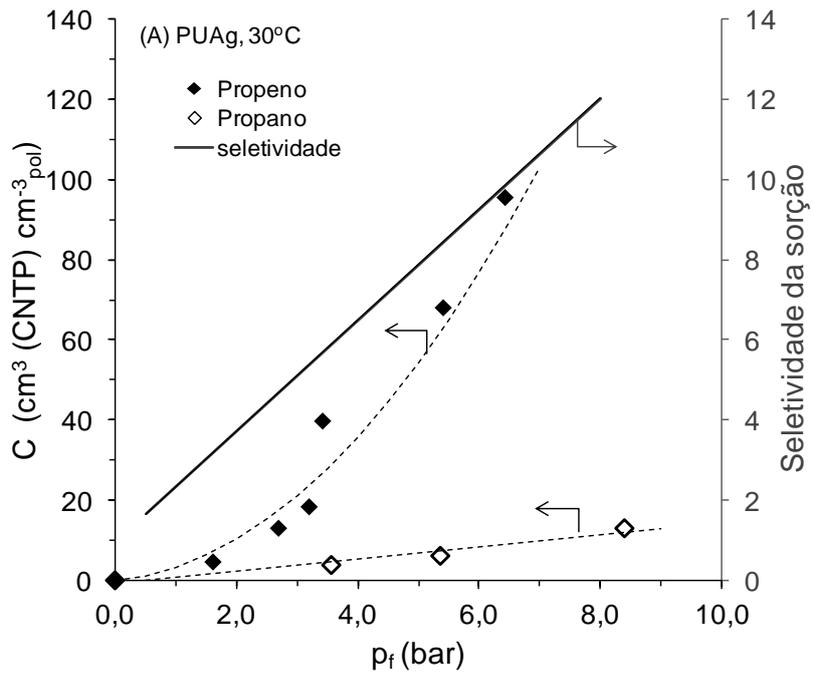
A seletividade ideal devido á sorção ( $\alpha_s$ ) fornece informações acerca da contribuição da etapa de sorção na seletividade total da membrana, e reflete a afinidade entre os componentes e a membrana. A Eq. 4.1 é aplicada na obtenção da contribuição da sorção na seletividade ideal, aplicada a sistemas em que a lei de Henry se ajusta bem aos dados experimentais de sorção.

$$\alpha_s = \frac{k_{DA}}{k_{DB}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Conforme observado anteriormente, o modelo de Henry não apresentou boa correlação aos dados experimentais de sorção de propeno em PUAg, devido à elevada interação entre as moléculas do polímero e do propeno. Portanto, para a obtenção da contribuição da sorção na seletividade ideal, ajustou-se uma função empírica polinomial de segunda ordem aos dados de sorção de propeno, obtendo-se a função  $C_{ENO}(p_f)$  e para os dados de propano, ajustou-se o modelo de Henry, descrito pela função  $C_{ANO}(p_f)$ . Desse modo, a contribuição da sorção na seletividade ideal foi escrita pela seguinte equação:

$$\alpha_s = \frac{C_{ENO}(p_f) / p_f}{C_{ANO}(p_f) / p_f} = \frac{C_{ENO}(p_f)}{C_{ANO}(p_f)} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Os gráficos da Figura 4.10 mostram essa seletividade, para as três temperaturas estudadas. Observam-se valores da seletividade de sorção variando na faixa de 2 a 14, e uma grande elevação com o aumento da pressão do sistema em todas as temperaturas avaliadas. Isso ocorre porque a sorção do propeno é uma função da concentração de gás dissolvido na matriz polimérica devido à plastificação da mesma, enquanto que para o propano, a solubilidade se mantém constante.



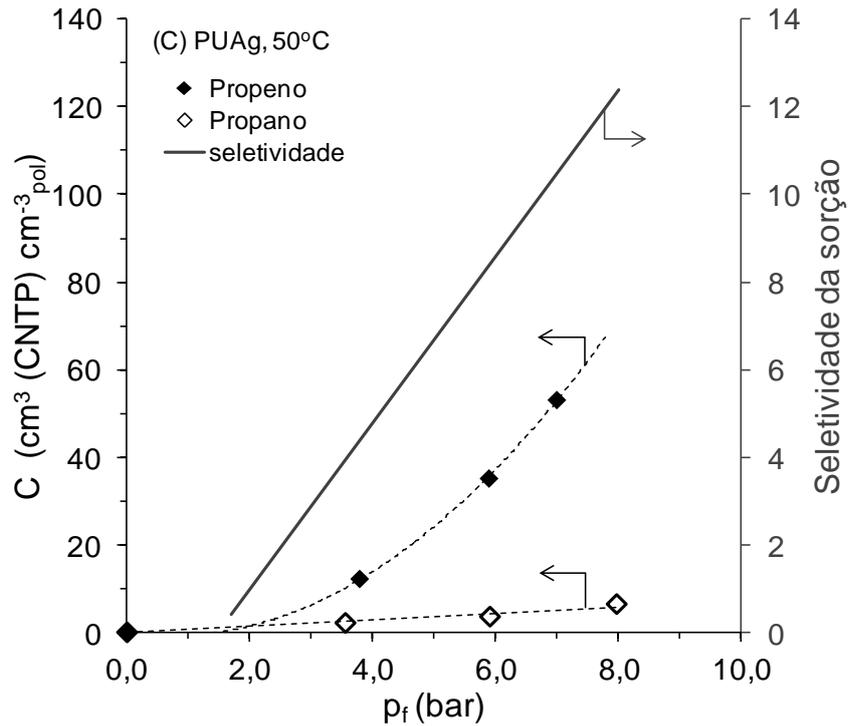
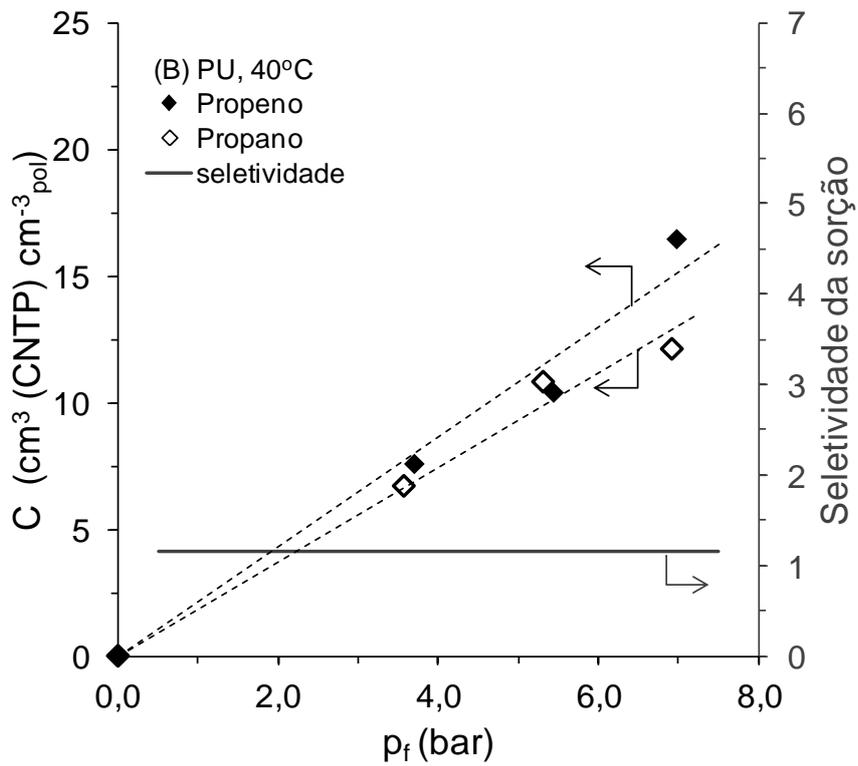
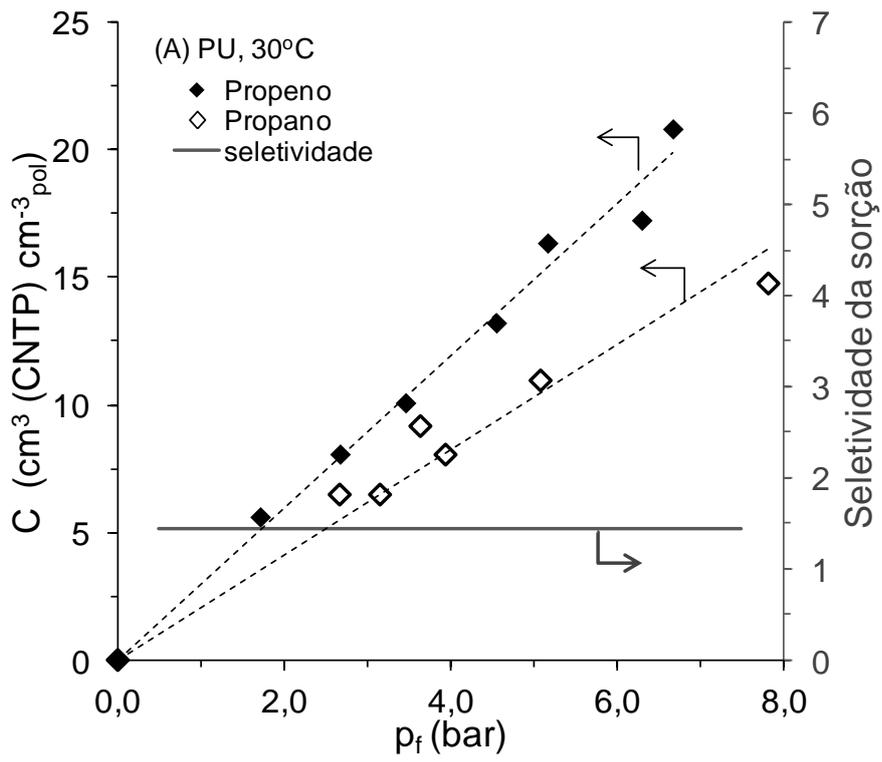


Figura 4.10. Isothermas de sorção de propeno (◆) e propano (◇), em membrana de PUAg e seletividade ideal calculada devido a sorção: a 30 °C (A), 40 °C (B) e 50 °C (C).

A Figura 4.11 mostra as isothermas de sorção do propeno e do propano em PU, a 30, 40 e 50 °C respectivamente. Nesse caso, observa-se que as concentrações de propano e propeno puros no PU são muito próximas em todas as temperaturas avaliadas. A ausência da prata na matriz polimérica faz com que não haja uma sorção preferencial do propeno na membrana.

Utilizando o modelo de Henry para o ajuste dos dados de sorção, tanto de propeno quanto de propano, calculou-se a contribuição da sorção na seletividade ideal a partir da Eq. 4.1. Para o propano, observa-se que a seletividade foi relativamente pequena de aproximadamente 1,3 e não se altera com a concentração de gás na membrana, uma vez que a sorção de cada gás mantém sua dependência linear em relação à pressão.

Esses resultados, ainda que só para gases puros, induzem que a etapa de sorção representa uma forte contribuição na separação propano/ propeno em membranas que contenham prata, como a PUAg.



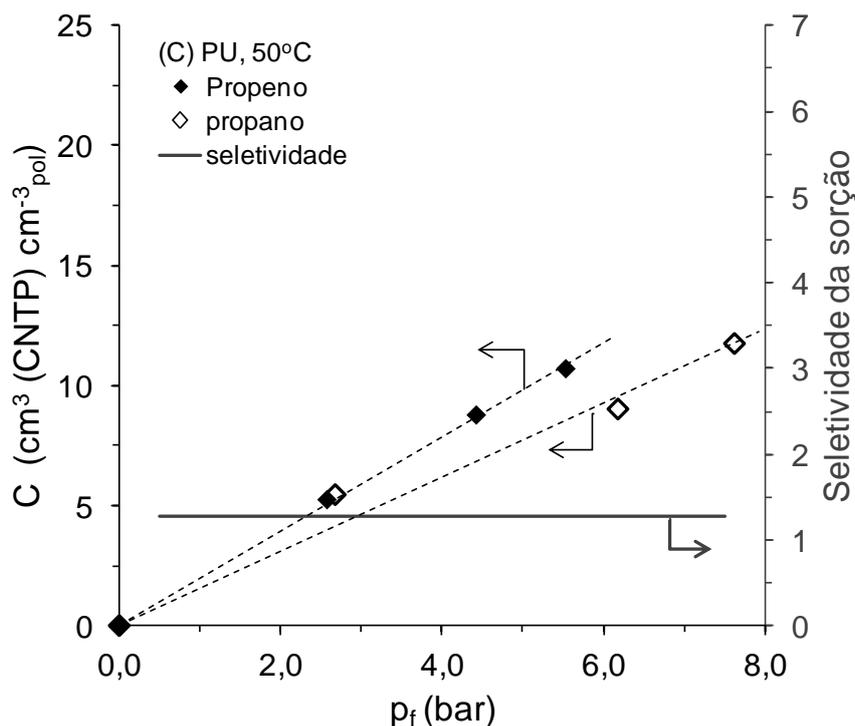


Figura 4.11. Isothermas de sorção para o propeno e para o propano em membrana de PU e seletividade ideal calculada da sorção a 30°C (A), 40 °C (B) e 50°C (C)

A seletividade ideal devido a sorção sofre ligeira modificação com a temperatura, principalmente para a membrana de PUAg. Como pode ser observado na Figura 4.12 (A), há um pequeno aumento da seletividade com a redução da temperatura, principalmente até a pressão de 5,5 bar, quando a partir de então, se observa uma ligeira queda na seletividade com a temperatura, possivelmente devido a um aumento da sorção do propano em temperaturas menores. No entanto, se for ignorada esta pequena variação, e interpretando-se redução contínua da seletividade com o aumento da temperatura, podem-se calcular valores médios de seletividade em toda a faixa de pressão estudada, sendo 6,1 para a isoterma a 30 °C; 5,1 a 40 °C e 4,3 para 50 °C, de modo que a redução da temperatura leva a um aumento da seletividade ideal devido à sorção. Para a membrana de PU, Figura 4.12 (B), não se observa uma alteração significativa da seletividade com a temperatura.

O efeito da temperatura sobre a sorção de propeno e propano será abordado na próxima seção.

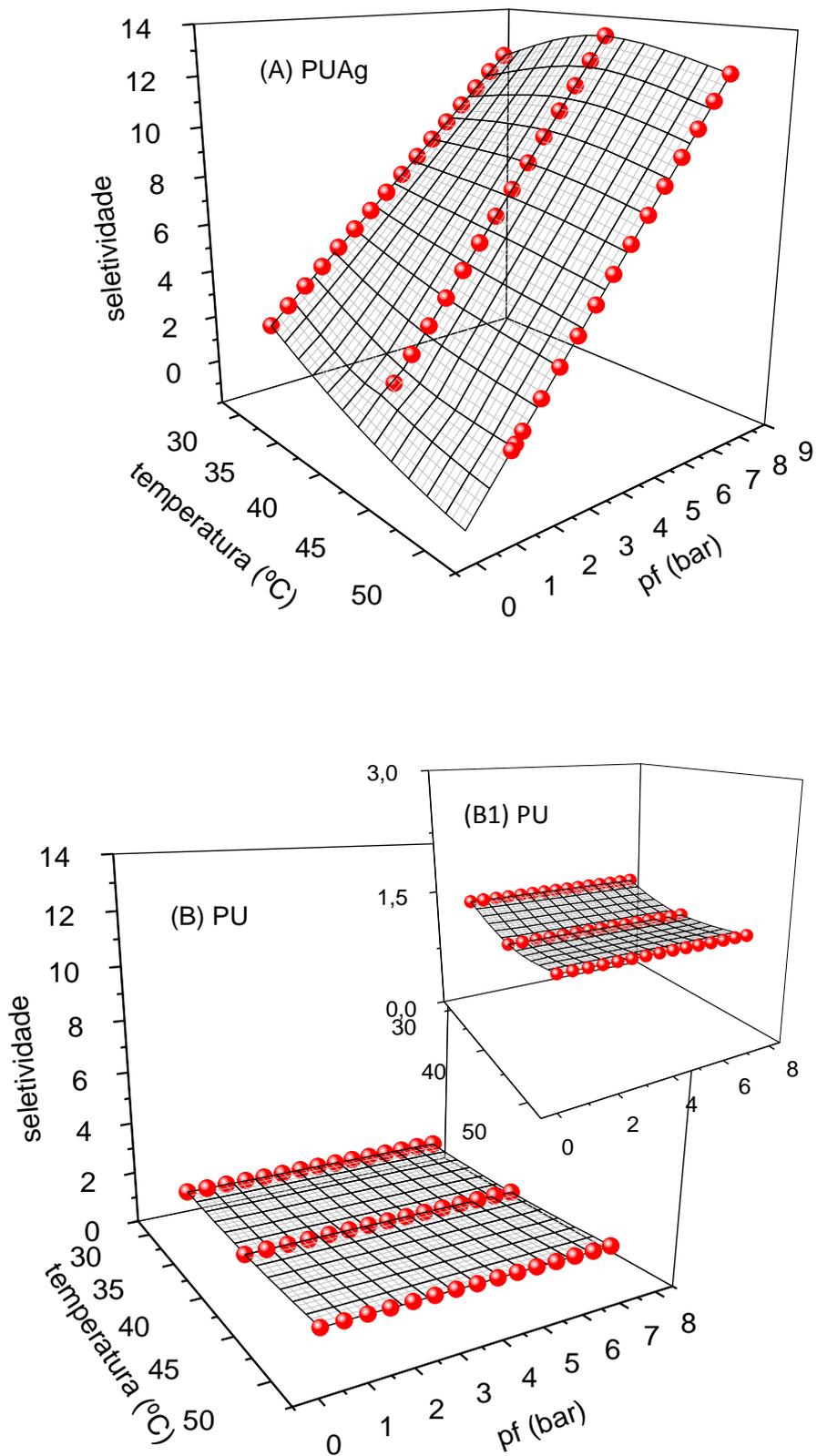


Figura 4.12. Variação da seletividade ideal devido à sorção com a temperatura e a pressão do sistema: para a PUAg (A) e para o PU (B), sendo (B1) a ampliação de escala do gráfico para o PU

#### 4.3.4.4 Efeito da temperatura sobre a sorção de propano e propeno

O efeito da temperatura sobre o coeficiente de solubilidade foi investigado a fim de compreender melhor como essa variável pode afetar a etapa termodinâmica do transporte de propeno e propano e, possivelmente induzir ao fenômeno da plastificação na membrana de PUAg.

A Figura 4.13 mostra as isotermas de sorção para o propeno em PUAg na faixa de 15 °C a 60°C. Nota-se que a concentração de propeno solubilizado na membrana se reduz significativamente com o aumento da temperatura do sistema. Por exemplo, para uma pressão final de 4 bar de propeno, a concentração de gás na membrana cai de aproximadamente  $72\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$  a 15°C para  $16\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$  a 60°C.

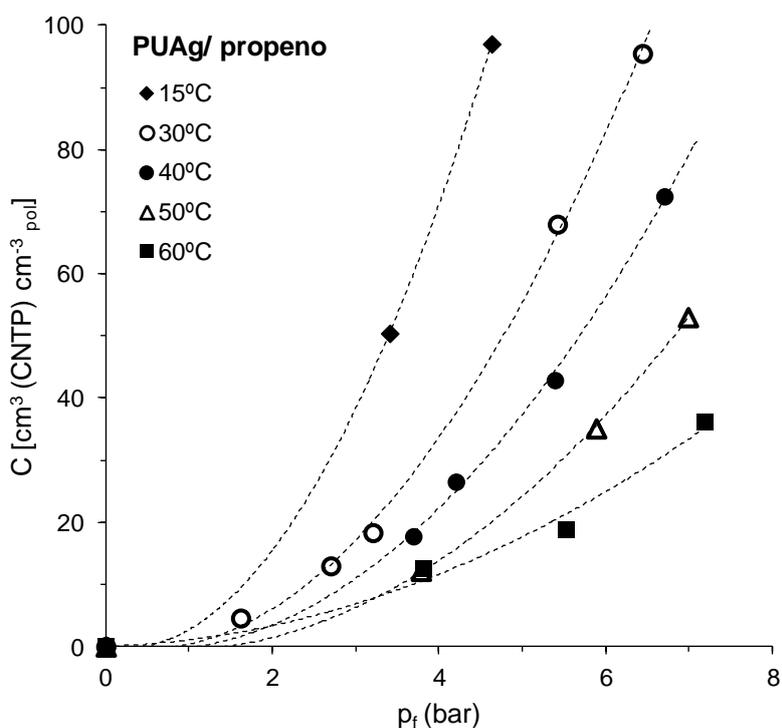


Figura 4.13. Efeito da temperatura na sorção de propeno puro em PUAg

Para a sorção do propano em PUAg (Figura 4.14), observa-se que também ocorre o aumento da concentração de gás na membrana em função da redução da temperatura. No entanto, em menor intensidade ao observado para o propeno.

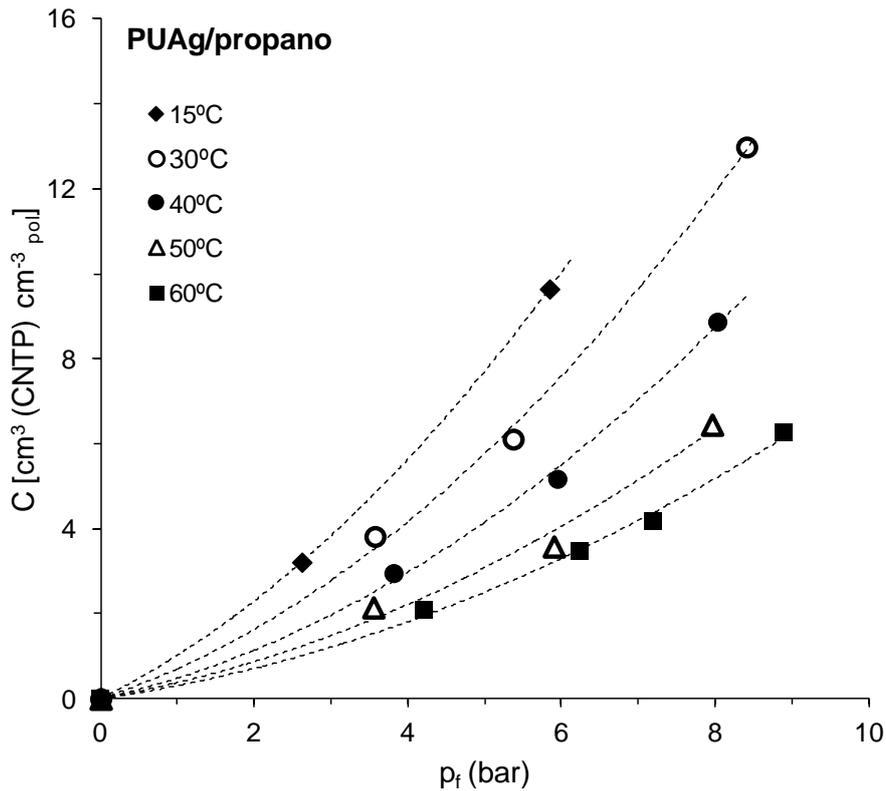


Figura 4.14 Efeito da temperatura na sorção do propano puro em PUAg

O aumento da solubilidade com a redução da temperatura é um comportamento típico da sorção de vapores orgânicos em polímeros elastoméricos (STANNETT, 1968). Como descrito na seção 2.2.2.2, a permeação de pequenas moléculas em polímeros elastoméricos é um processo termicamente ativado (BARRER, 1937). Consequência do modelo de sorção-difusão, a energia de ativação para a permeação ( $E_p$ ) pode ser escrita como a soma da energia de ativação da difusão ( $E_D$ ) e a da entalpia de sorção ( $\Delta H_s$ ), como descrito na Eq. 2.21.

$$E_p = \Delta H_s + E_D \quad \text{Eq 2.21}$$

No processo de dissolução espontâneo, a energia livre de Gibbs é negativa ( $\Delta G < 0$ ). Então, para a dissolução de gases a uma temperatura bem acima de sua temperatura crítica, como ocorre com  $H_2$ ,  $N_2$  e  $O_2$ , na temperatura ambiente, a entalpia de sorção ( $\Delta H_s$ ) tem uma contribuição menor que a energia de ativação da difusão, então  $E_p \sim E_D$  na Eq. 2.21. Já para a dissolução de vapores, como o propeno e o propano,

em que a temperatura do sistema está abaixo da temperatura crítica, o termo entálpico tem uma forte contribuição para a energia de ativação da permeação. Para os vapores, a redução da temperatura do sistema resulta em um aumento da condensabilidade do vapor na membrana, ou seja, reduz o produto  $\gamma_{i(m)}P_{i,sat}$  na Eq. 2.9, o que favorece a interação vapor/membrana e, por consequência, a sua solubilidade aumenta. Portanto, uma pequena redução na temperatura do sistema pode, em consequência, induzir o fenômeno da plastificação da membrana.

$$P_i^G = \frac{\gamma_i^G D_i m_i \rho_m}{\gamma_{i(m)} P_{i,sat}} \quad \text{Eq. 2.9}$$

A entalpia de sorção ou de dissolução,  $\Delta H_s$ , fornece valiosa informação a respeito da interação existente entre os gases e a membrana durante o processo de sorção. Uma elevada entalpia de dissolução significa que uma relativamente grande quantidade de energia é necessária para efetuar solubilização do componente gasoso na membrana.

Sabe-se que o processo de sorção de vapores em polímeros pode ser termodinamicamente decomposto em duas etapas, como descrito na seção 2.2.2.2. A primeira é a condensação do vapor na superfície do polímero e a segunda é a mistura deste vapor condensado com o polímero. Assim, o calor de dissolução pode ser expresso pela Eq. 2.18.

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m \quad \text{Eq. 2.18:}$$

onde  $\Delta H_c$  é o calor de condensação dos gases,  $\Delta H_m$  é a entalpia de mistura e  $\Delta H_s$  é a entalpia de sorção.

A entalpia de mistura é o termo que quantifica a interação entre as moléculas do soluto penetrante e o polímero. Para Flory (FLORY, 1942; 1953), pode ser expresso por:

$$\Delta H_m = RT\chi_{1pol}(1 - \Phi_v) \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde  $\chi_{1pol}$  é o parâmetro de interação ou parâmetro de Flory e  $\Phi_v$  é a fração volumétrica de vapor permeante (gás) no polímero.

Da teoria de Flory- Huggins sabe-se que, devido às energias de interação entre a vizinhança e o polímero, e entre a vizinhança e as moléculas de gás solubilizado; a distribuição das espécies de polímero e de gás penetrante no sistema não é aleatória, ou seja, é longe de ser ideal ( $\Delta H_m \neq 0$ ). Observa-se que quando  $\Delta H_m < 0$ , tem-se uma elevada interação entre as moléculas do gás penetrante e o polímero, e quando  $\Delta H_m > 0$ , há o favorecimento das interações pol/pol e gás/gás. Portanto, a redução da entalpia de mistura está associada a um aumento na interação polímero/gás penetrante (FLORY, 1942).

A Figura 4.15 mostra a entalpia de mistura, obtida pela Eq. 4.3, para o propano e para o propeno em PUAg. Observa-se que a entalpia de mistura do propeno na PUAg é inferior à do propano, em toda a faixa de temperaturas e pressões estudadas, chegando a apresentar valores negativos na temperatura de 15°C. Isso mostra que, dependendo da temperatura, a interação entre a PUAg e o propeno é favorecida em relação a interação propeno/propeno ou PUAg/PUAg.

A grande diferença observada entre a entalpia de mistura do propeno e do propano fornece mais uma evidência de que as nanopartículas de prata promovem uma interação seletiva com propeno.

Observa-se também uma grande redução do  $\Delta H_m$  do propeno em PUAg, com o aumento da pressão final. Como fora observado anteriormente, a solubilidade, do propeno em PUAg aumenta com a concentração de gás solubilizado na matriz polimérica. De modo que o aumento da concentração de propeno dissolvido na membrana favorece o aumento da mobilidade segmental do polímero, o que facilita o processo de mistura polímero/gás. Para o propano, no entanto, essa redução da entalpia de mistura é menos acentuada, uma vez que a solubilidade do propano se altera de modo menos intenso com a concentração de gás solubilizado na membrana.

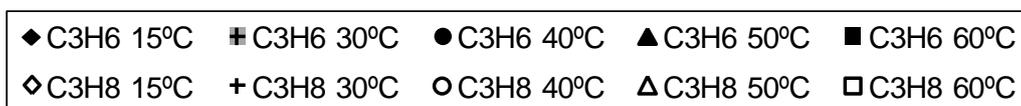
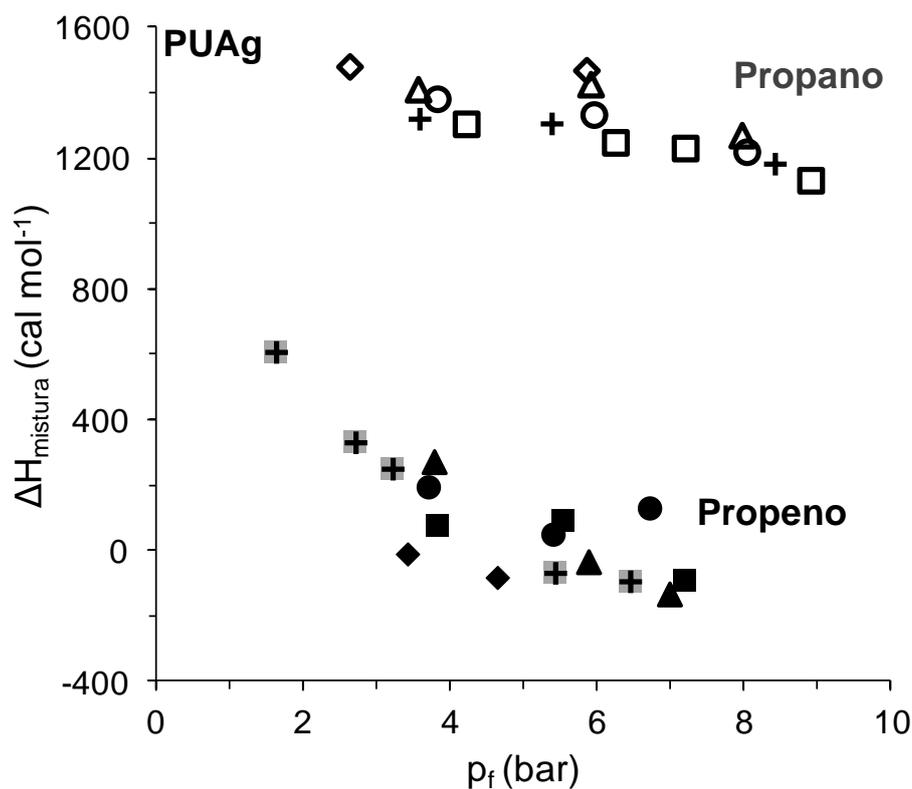


Figura 4.15. Entalpia de mistura para propano e propeno puros, em membrana de PUAg, para diferentes temperaturas e pressões.

Calculou-se a entalpia de sorção do propano e do propeno em PUAg usando a Eq. 2.18, a partir da entalpia de mistura, e da entalpia de condensação que, na faixa de temperatura avaliada é  $-4.402,5 \text{ cal mol}^{-1}$  para o propeno e  $-4.550,6 \text{ cal mol}^{-1}$  para o propano (ACREE & CHICKOS,2010). Na Figura 4.16, verifica-se que a entalpia de sorção assume valores negativos, tanto para o propano quanto para o propeno. Isso mostra que a sorção desses gases é favorecida pela redução da temperatura do sistema, como mostraram os resultados obtidos e registrados nas Figuras 4.13 e 4.14. Observa-se também que, em valor absoluto, a maior parte da energia que envolve a sorção dos vapores propano e propeno na membrana é despendida durante o processo de condensação desses gases na membrana de PUAg.

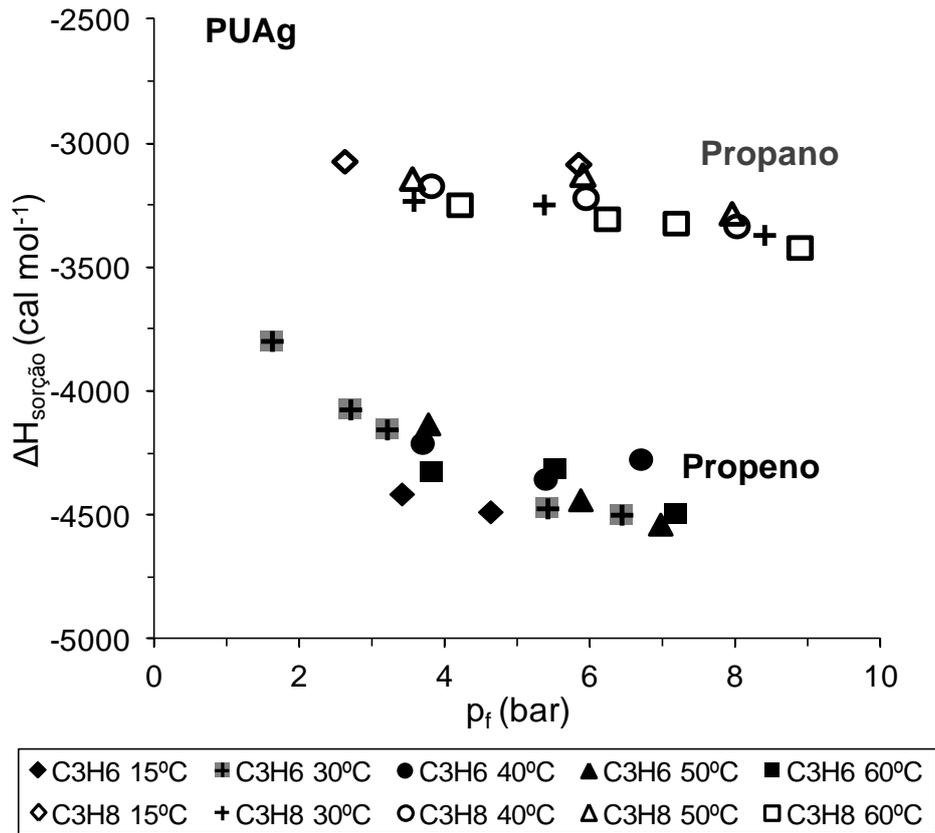


Figura 4.16. Entalpia de sorção de propano e propeno puros, em membrana de PUAg para diferentes temperaturas e pressões.

Foi estudado também o efeito da temperatura no comportamento da sorção de propeno e propano puros em membrana de PU. Verifica-se para a membrana de PU, na Figura 4.17, que a solubilidade do propeno e do propano também aumenta com a redução da temperatura.

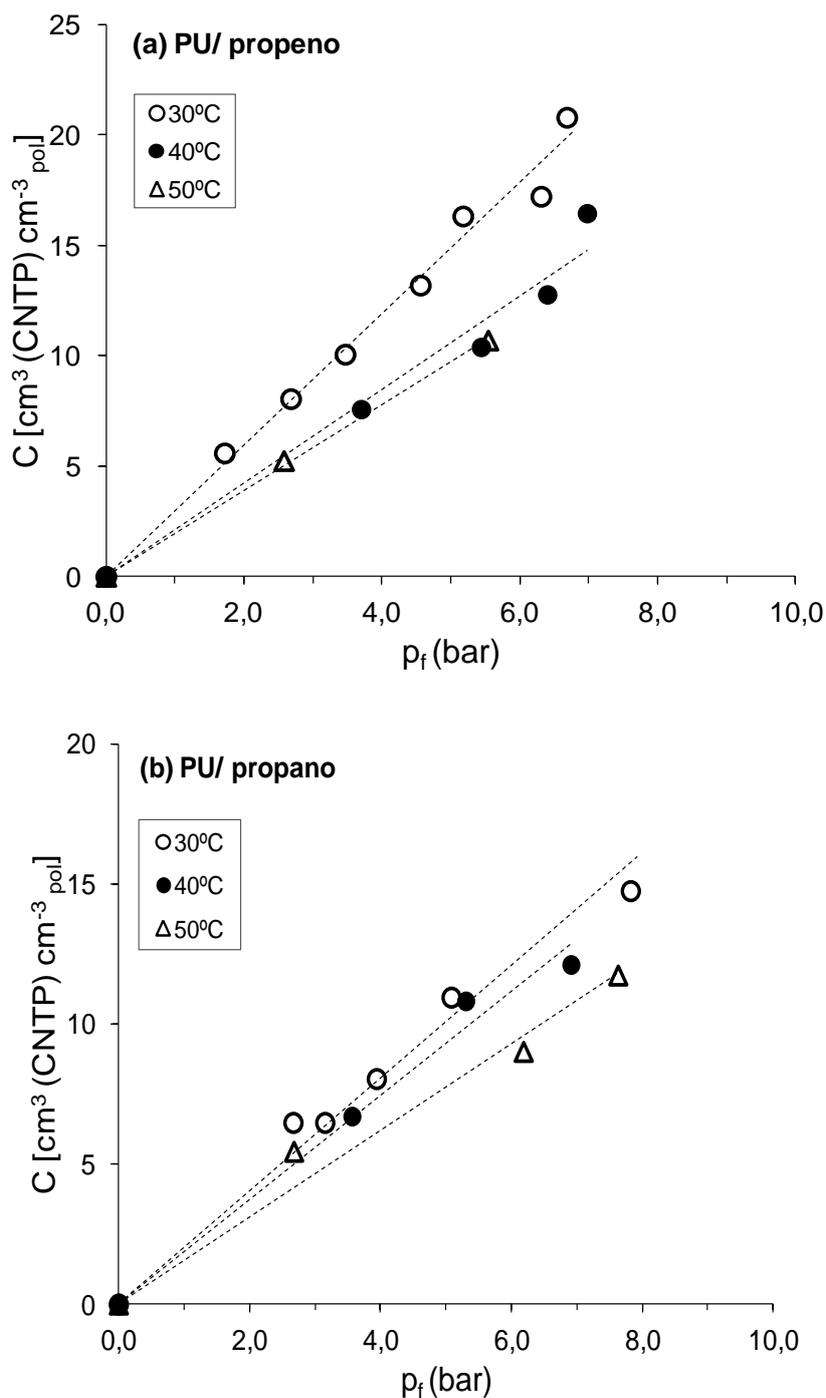


Figura 4.17. Efeito da temperatura na sorção de propeno (a) e propano (b) em membrana de PU: a 30 °C (○), 40 °C (●) e 50 °C (△).

A Figura 4.18 mostra a entalpia de mistura para o propano e para o propeno em membrana de PU, obtidas a partir da Eq. 4.3. Observa-se que as entalpias de mistura, tanto do propano quanto do propeno, são positivas em toda a faixa de temperatura e pressão estudada, revelando que não há o favorecimento das interações polímero/gás,

mas somente as interações polímero/polímero e gás/gás. Além disso, observa-se que os valores de  $\Delta H_m$  do propeno e do propano são muito próximos, diferentemente do comportamento observado para o PUAg. A ausência de interações específicas do propeno com o polímero PU faz com que não haja uma diferença acentuada nos valores de entalpia de mistura observados entre o propano e o propeno, como fora observado na membrana contendo nanopartícula de prata.

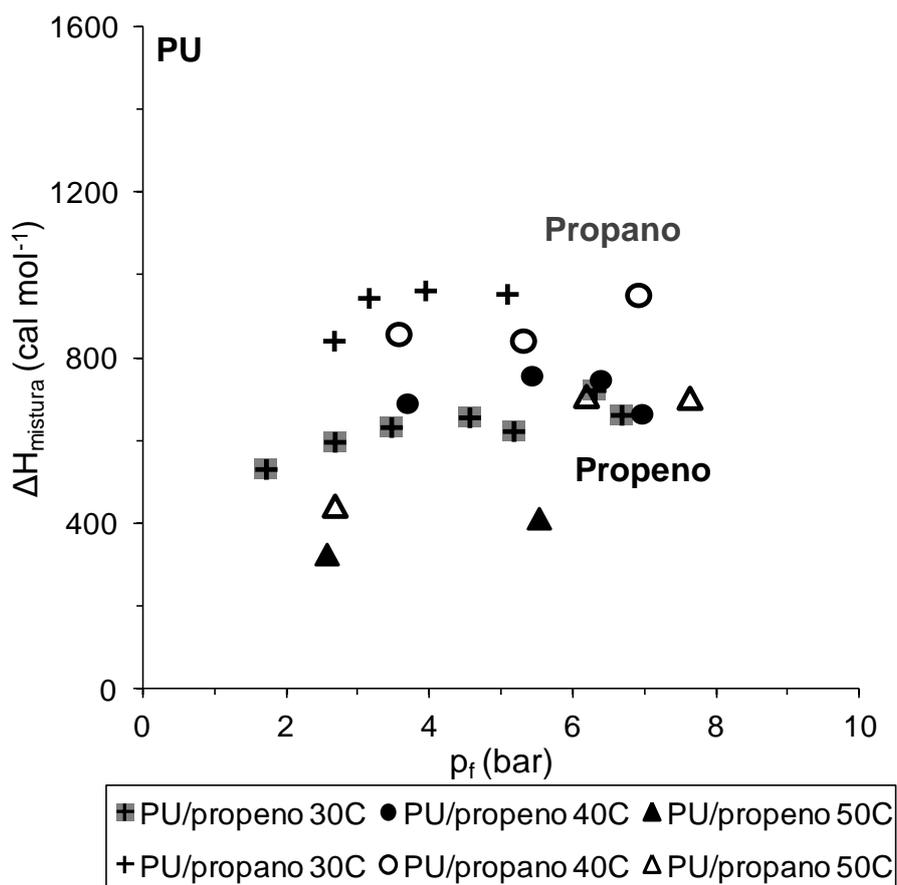


Figura 4.18. Entalpia de mistura para propano e propeno em membrana de PU, para diferentes temperaturas e pressões

A partir das entalpias de condensação do propano e do propeno, calculou-se a entalpia de sorção ( $\Delta H_s$ ) para o sistema propeno/PU e propano/PU, usando a Eq. 2.18, como mostra a Figura 4.19. São observados valores negativos, na faixa entre 3.5 e 4 kcal/mol tanto para a entalpia de sorção do propano quanto para o propeno, o que mostra que a sorção desses gases é favorecida pela redução da temperatura do sistema, como mostrado na Figura 4.17. Observa-se também que, em termos de energia, o processo de sorção do propeno dispensa, em média, a mesma quantidade de energia que

a sorção do propano, devido à ausência de interações específicas entre o propeno e a membrana.

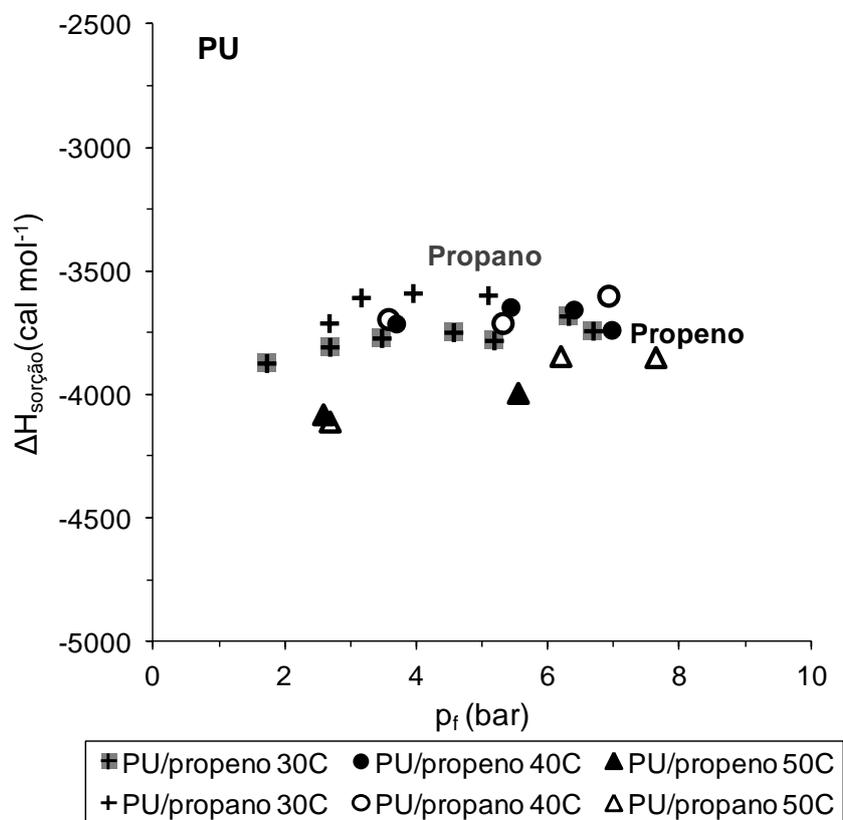


Figura 4.19. Entalpia de sorção de propano e propeno em membrana de PU para diferentes temperaturas e pressões

Para verificar e validar os procedimentos experimentais utilizou-se os dados de sorção de CO<sub>2</sub> em membrana de PDMS mostrados no capítulo anterior, comparando o parâmetro de interação de Flory- Huggins e a entalpia de sorção obtidos, com valores desses parâmetros da literatura (SADRZADEH *et al.*, 2010; MERKEL *et al.*, 2000; FLEMING & KOROS, 1986). A Tabela 4.5 mostra essa comparação.

Tabela 4.5. Parâmetro de interação de Flory-Huggins e entalpia de sorção para o sistema CO<sub>2</sub>/PDMS obtidos neste trabalho e da literatura.

Fonte	$\chi_{1pol}$	$\Delta H_s$ (cal mol <sup>-1</sup> )
Este trabalho	0,48	-3634
Sadrzadeh <i>et al.</i> , 2010	0,42	-3500
Merkel <i>et al.</i> , 2000	0,58	-
Fleming & Koros, 1986	0,45	-

Confrontou-se também o comportamento das isotermas de sorção do propano e do propeno puros em PUAg, analisando-se efeitos conjugados da temperatura e da pressão do sistema. A Figura 4.20 mostra essa correlação simultânea, para o propeno e para o propano em PUAg.

Observa-se na Figura 4.20 (A) que para baixas temperaturas, a concentração de propeno na membrana de PUAg é bem mais dependente da pressão. A redução da temperatura torna o propeno mais condensável, o que facilita a sua dissolução e interação com o polímero. Por conseguinte, essa redução da temperatura intensifica o enfraquecimento das interações polímero-polímero presentes na membrana, aumentando a mobilidade segmental do polímero, e o efeito final disso é a plastificação da membrana. Portanto, nas membranas que possuem agentes transportadores como a prata, o efeito de plastificação acaba se tornando iminente, podendo ser minimizado através do controle adequando das condições de temperatura e pressão do sistema.

Para o propano em PUAg, Figura 4.20 (B), a concentração de gás solubilizado na membrana também sofre alteração com a temperatura e com a pressão do sistema, no entanto essa variação é menos intensa comparada ao propeno. De maneira geral, tem-se um comportamento linear das isotermas de sorção de propano em pressões mais baixas e temperaturas mais elevadas, e observam-se maiores desvios da linearidade nas menores condições de temperatura e maiores pressões estudadas. Isso mostra que, devido à baixa interação entre o propano e o PUAg, não se observa o fenômeno da plastificação na maior parte das condições de T e p<sub>f</sub> estudadas.

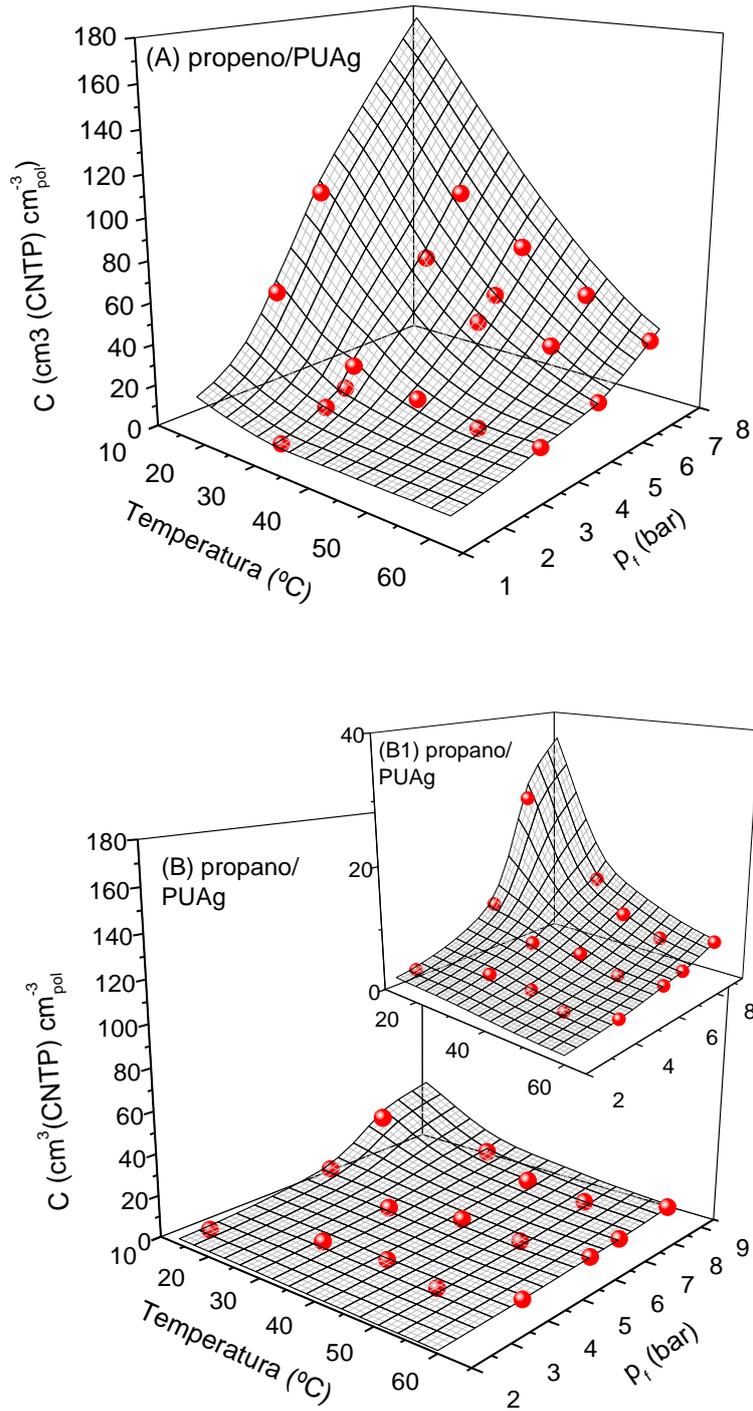


Figura 4.20 Variação das isotermas de sorção com T e P para: propeno (A) e propano (B) com ampliação de escala (B1), em PUAg.

#### 4.3.4.5 Cinética de sorção de propeno e propano em PU e PUAg

A fim de avaliar o efeito da presença de nanopartículas de prata no coeficiente de difusão, esta seção mostra os resultados da cinética de sorção, obtidos a partir dos testes realizados na célula de sorção simples, para os gases propeno e propano puros, em membrana de PU e PUAg. Este estudo foi realizado monitorando-se, ao longo do tempo, a massa de gás que é absorvida pela membrana.

Primeiramente, avaliou-se o comportamento das curvas de cinética de sorção para o propeno, em PU a 30 °C. A Figura 4.21 mostra a porcentagem mássica de propeno solubilizado no PU em relação à massa total de polímero ( $Q_t$ ) ao longo do tempo, para diferentes pressões de alimentação de gás. Pode-se observar que as curvas apresentam um comportamento levemente sigmoidal. Sabe-se que os polímeros elastoméricos apresentam pequenos tempos de relaxação dos seus segmentos de cadeia durante o processo de difusão, de modo que um comportamento diretamente proporcional do ganho de massa com a raiz de  $t$  é esperado, principalmente quando a massa de gás solubilizado no polímero é menor que 60% da massa total de gás acumulado no polímero. Com isso, o processo de difusão de gases nesses tipos de polímero pode ser considerado Fickiano. O poliuretano, no entanto, é um polímero elastomérico que apresenta tanto segmentos rígidos quanto flexíveis. Quando o PU é colocado em contato com o propeno, a difusão se inicia imediatamente na região de segmentos flexíveis. Na região de segmentos rígidos, entretanto, o propeno enfrenta maior dificuldade em se difundir, por conta da maior intensidade das interações intersegmento. Isso faz com que esses segmentos apresentem tempos de relaxação mais longos, fazendo com que o comportamento da cinética de sorção apresente um formato sigmoidal. Esse comportamento também foi observado por AMINABHAVI e colaboradores com outros solventes em PU (AMINABHAVI & KHINNAVAR, 1993; AITHAL & AMINABHAVI. 1990).

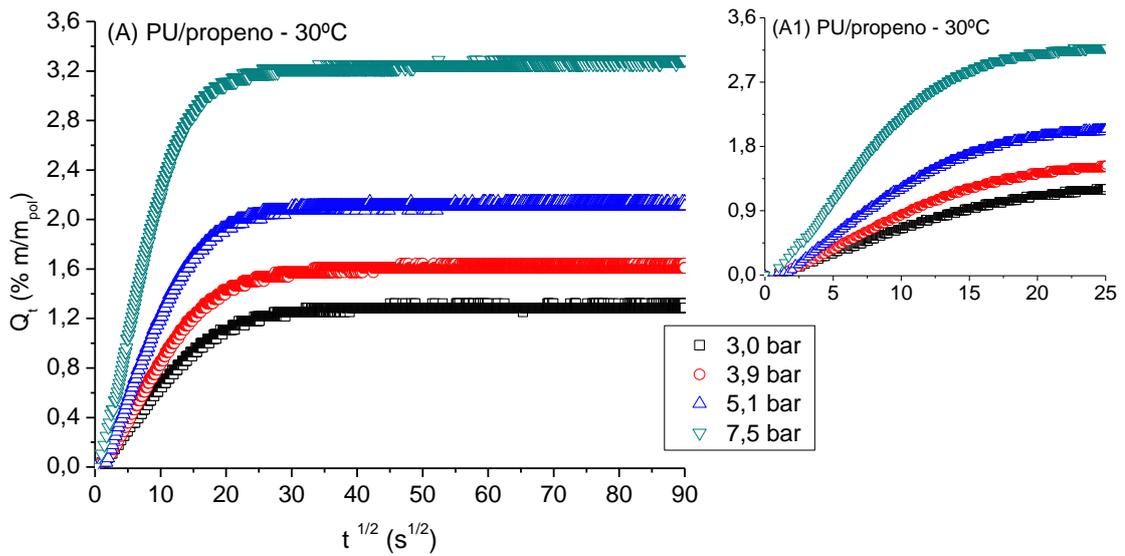


Figura 4.21. Influência da pressão na cinética de sorção de propeno em PU a 30°C, Sendo (A1) a ampliação de escala das curvas de (A).

Ainda na Figura 4.21, verifica-se que a condição de equilíbrio é atingida em um tempo ligeiramente menor à medida que a pressão de gás aplicada ao sistema aumenta. Estabeleceu-se que a condição de "equilíbrio" é alcançada quando não há uma variação na massa de gás solubilizado maior que 5%, num intervalo de tempo de  $60 \text{ s}^{1/2}$ . Essa redução no tempo necessário para alcançar o equilíbrio ocorre porque, dependendo da interação polímero-penetrante, o aumento da concentração de penetrante no polímero causa o enfraquecimento das interações intersegmento de polímero, levando a um desenovelamento parcial de seus segmentos, ou o fenômeno da plastificação. Nesse caso, à medida que o propeno se solubiliza no PU, ocorre o enfraquecimento das interações intersegmento, criando um maior espaçamento entre os segmentos de polímero, fazendo com que as moléculas de propeno se difundam através da membrana com maior facilidade, reduzindo assim o tempo para a saturação da membrana em maiores concentrações de propeno.

A partir das curvas de cinética de sorção obtidas, fez-se uma estimativa do coeficiente de difusão do propeno na membrana de PU, ajustando-se a Eq. 2.37 aos dados experimentais, como mostra a Figura 4.22. Pode-se observar que os desvios observados desse modelo em relação aos dados experimentais se concentram,

principalmente, nos instantes iniciais do processo de sorção, o que pode ser atribuído ao processo de relaxação do polímero PU, como mencionado anteriormente.

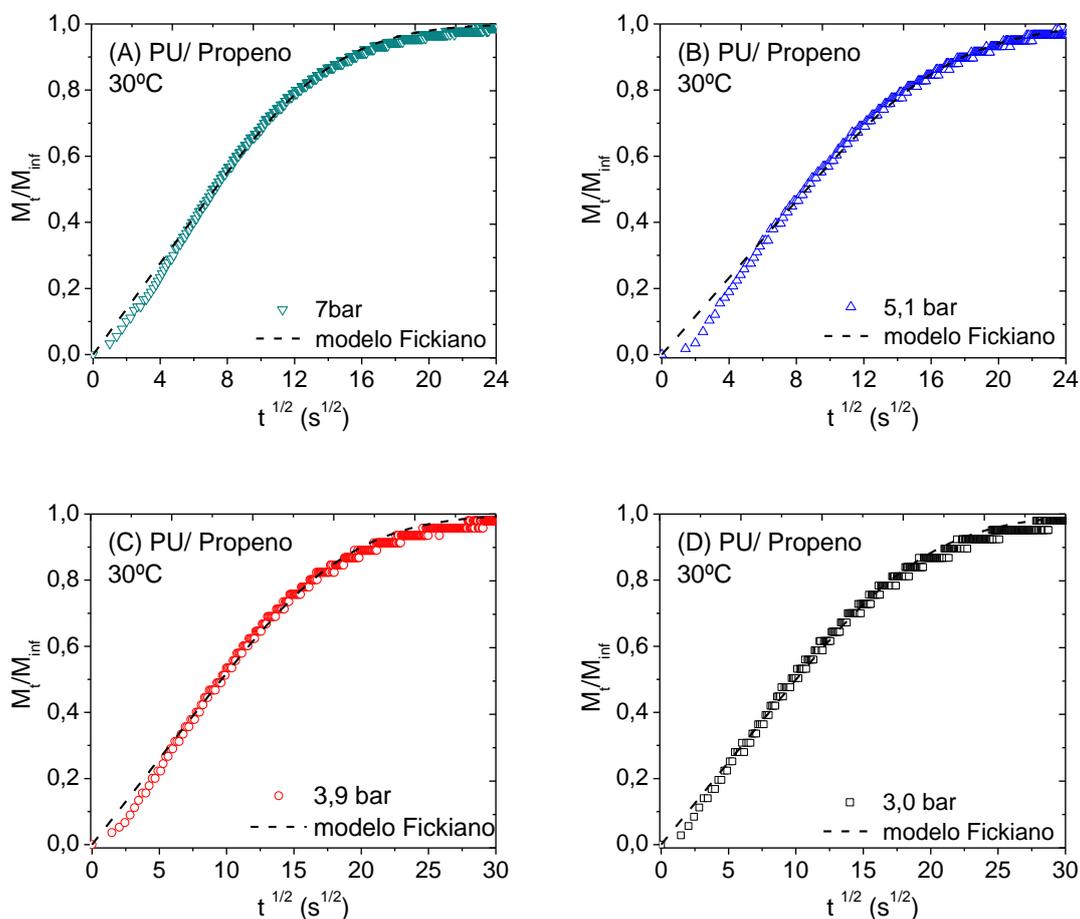


Figura 4.22. Comparação das curvas de cinética de sorção experimental e teórica (----) para o sistema PU/propeno a 30°C, e pressão de alimentação de (A) 7,5 bar; (B) 5,1 bar. (C) 3,9 bar e (D) 3 bar.

A partir da Eq. 2.37, estimou-se um coeficiente de difusão para cada pressão de alimentação estudada, como mostra a Figura 4.23. Verifica-se que a difusividade aumenta com o aumento da concentração de propeno no sistema. Esse aumento da difusão decorre, possivelmente devido à interação existente entre o PU e o propeno, levando à plastificação da membrana e, conseqüentemente, a um aumento na mobilidade das moléculas do propeno na membrana. Cabe ressaltar que o modelo utilizado (Eq. 2.37), considera o coeficiente de difusão independente da concentração, o que apenas nos fornece uma estimativa aproximada de um coeficiente de difusão efetivo

para este sistema. O desenvolvimento de um modelo que apresente termos que considere as interações existentes entre o polímero e o vapor penetrante foge ao escopo desta tese.

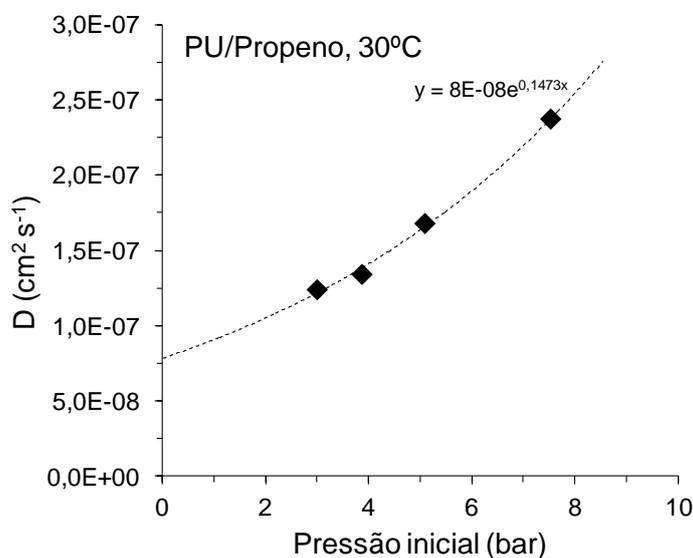


Figura 4.23. Influência da pressão de alimentação de propeno sobre o seu coeficiente de difusão em membrana de PU a 30°C.

A Figura 4.24 mostra as curvas de cinética de sorção de propeno em membrana de PUAg. Verifica-se que a concentração do propeno no PUAg aumenta consideravelmente com o aumento da pressão de alimentação. Embora isso já tenha sido foco de discussão em seções anteriores desta tese, observa-se na Figura 4.24 que a massa de propeno solubilizada na membrana de PUAg a 7,6 bar chega a ser mais que 10% da massa de polímero utilizado no teste. Outro aspecto que se destaca na Figura 4.24 é a redução no tempo necessário para se atingir o equilíbrio quando se aumenta a pressão do propeno na alimentação. Leva-se cerca de 20 min para alcançar o equilíbrio a 7,6 bar, enquanto a 2,8 bar é necessário mais de 2h e 30 min. Esse comportamento está associado ao efeito de plastificação, que se torna mais acentuado em concentrações mais elevadas de propeno. Isso facilita o transporte de propeno através das cadeias de polímero, fazendo com que a condição de equilíbrio seja atingida mais rapidamente. Comparativamente, para a membrana de PU, como a plastificação ocorre de maneira bem menos intensa, não há grandes diferenças nos tempos para se atingir o equilíbrio entre as pressões estudadas.

Diferente do comportamento da cinética de sorção do PU, para o PUAg não se observa o comportamento sigmoidal nos instantes iniciais da curva de cinética de sorção do propano em PUAg, na Figura 4.24. Os resultados de FTIR (Figura 4.6) mostraram que a presença da prata causou modificações em uma série de grupamentos funcionais da estrutura do PU devido à criação de interações entre as nanopartículas de prata e esses grupamentos. Dentre esses deslocamentos, houve alteração nas bandas referentes aos grupamentos rígidos do PU, considerados responsáveis pelo comportamento sigmoidal das curvas de cinética de sorção do PU. É possível que a interação existente entre a prata e o oxigênio ou entre a prata e o nitrogênio presente nos grupamentos rígidos, cause uma redução da intensidade da interação intersegmental nessa região. Com isso, os tempos de relaxação do polímero se tornam menores, de modo que não foi mais possível se observar o comportamento sigmoidal característico do PU.

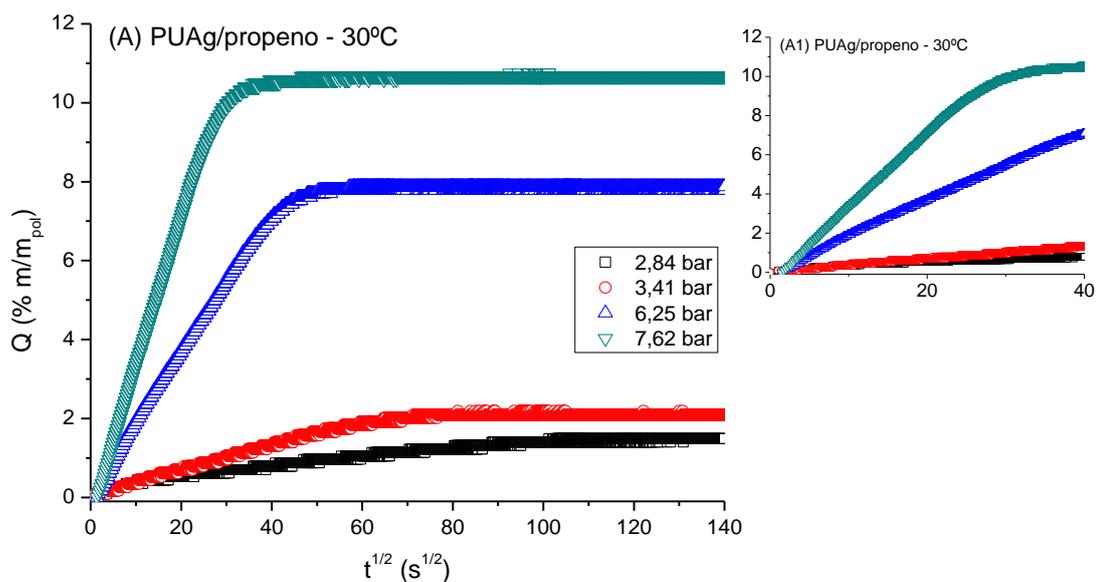


Figura 4.24. Influência da pressão sobre a cinética de sorção de propano em membrana de PUAg a 30°C. Em (A1), a ampliação de escala das curvas de (A).

Realizou-se também uma estimativa do coeficiente de difusão do propano na membrana de PUAg, também a partir do modelo apresentado na Eq. 2.37. Pode-se observar, na Figura 4.25, que o modelo apresenta alguns desvios em relação aos dados experimentais, tanto nos instantes iniciais, quanto nos instantes finais das curvas de cinética de sorção, dependendo da pressão de alimentação aplicada. Sabe-se que este

modelo admite que a difusão não varia com a concentração de penetrante no sistema. No entanto, já fora descrito anteriormente que, por conta da elevada interação existente entre as nanopartículas de prata presentes no polímero e o propeno, ocorre um inchamento parcial da membrana, fazendo com que haja um aumento da mobilidade do propeno através dos segmentos de polímero PUAg.

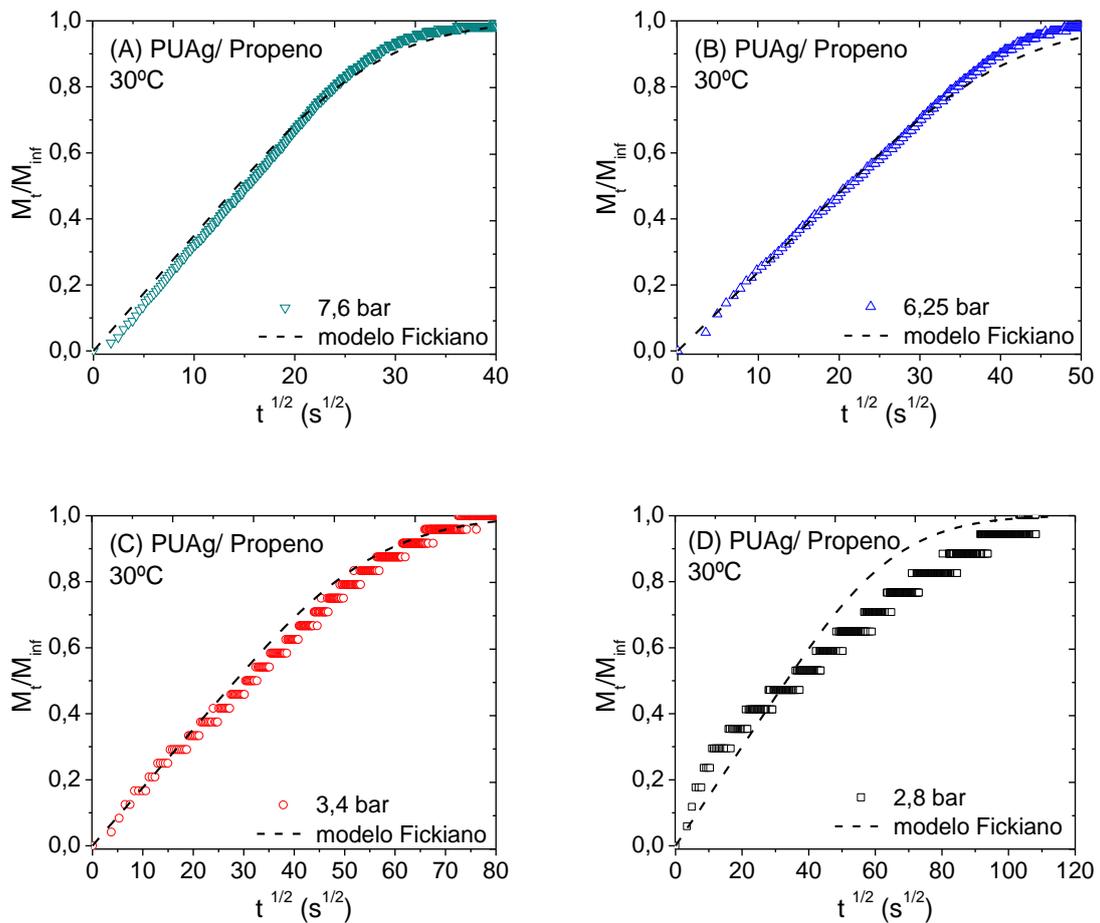


Figura 4.25. Comparação das curvas de sorção experimental e teórica (----) para o sistema PUAg/propeno a 30°C e em pressões de (□) 2,8 bar, (○) 3,4 bar, (△) 6,3 bar e (▽) 7,6 bar.

A Figura 4.26 mostra o coeficiente de difusão do propeno em PUAg, obtido a partir da Eq. 2.37 em todas as pressões estudadas. Nota-se uma forte dependência do coeficiente de difusão com a concentração de propeno, demonstrando que o modelo de Fick não é o mais adequado para se ajustar aos dados experimentais, como já apontavam os resultados anteriores.

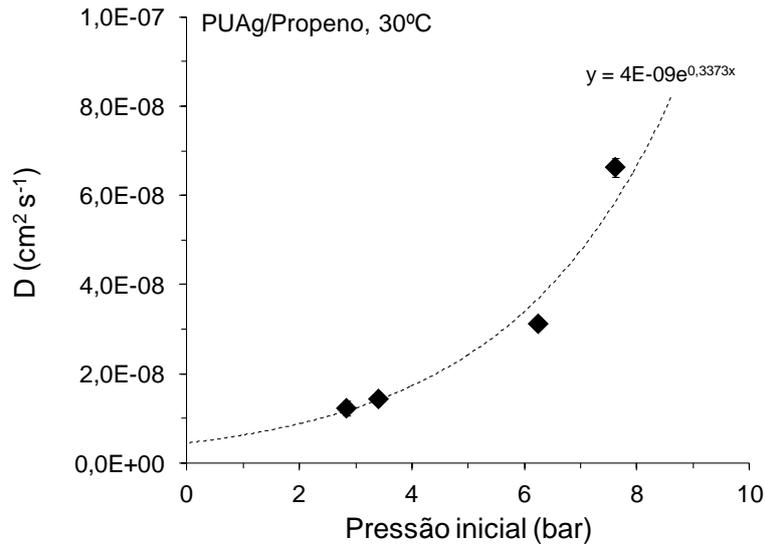


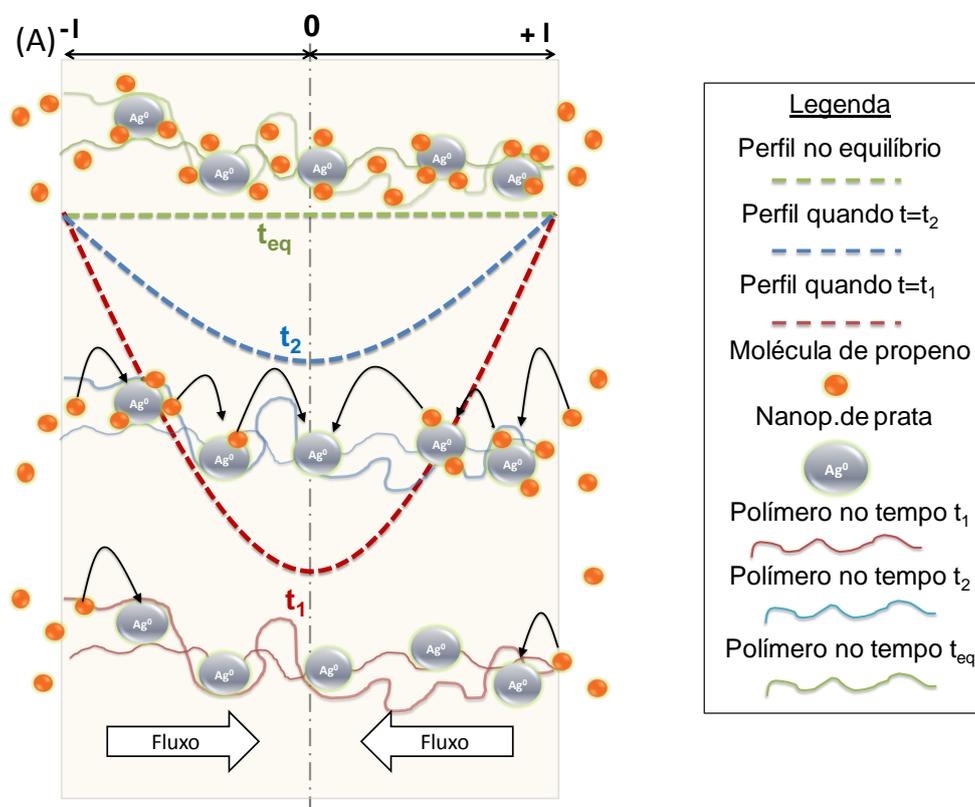
Figura 4.26. Coeficiente de difusão estimado a partir do modelo de Fick para o propeno em membrana de PUAg a 30°C, em diferentes pressões de alimentação.

Comparando-se as curvas de cinética de sorção do PUAg (Figura 4.24) com as do PU (Figura 4.21), observa-se que o tempo para atingir a condição de equilíbrio foi maior para a membrana de PUAg, em todas as pressões estudadas. Esse comportamento difere do esperado, uma vez que as nanopartículas de prata atuam como agentes facilitadores do transporte de propeno através da membrana, sendo esperado um aumento do coeficiente de difusão, ou seja, uma redução no tempo para se atingir a condição de equilíbrio. Para explicar esse comportamento, algumas hipóteses foram levantadas:

**Hipótese 1:** Na literatura, o modelo mais utilizado para descrever o fluxo de gases através de membranas de transporte facilitado é o modelo de Noble (Eq. 2.40) (NOBLE 1990, 1991, 1992). Este modelo considera a existência de 4 coeficientes de difusão do gás de interesse através da MTF: o  $D_{DD}$  para a difusão que ocorre na região ocupada apenas pelo polímero, o  $D_{DH}$  para a difusão que ocorre da região polimérica para os sítios de agente transportador, o  $D_{HD}$  para a difusão que ocorre da região dos sítios para a região polimérica e o  $D_{HH}$  que é a difusão que ocorre entre os sítios. Na membrana de PU, pode-se dizer que há somente um componente difusivo ( $D_{DD}$ ), enquanto na membrana de PUAg, em que se tem cerca de 20% de nanopartículas de prata (m/m) em base seca, é provável a existência de outros processos difusivos como os representados pelos coeficientes de difusão  $D_{HH}$ , o  $D_{HD}$  e o  $D_{DH}$ .

A difusão do propeno foi avaliada a partir da cinética de sorção dos gases por decaimento de pressão, através de uma célula de sorção de gases. Como descrito na seção 2.3.2.4, a difusão nesse caso, é obtida usando os dados de sorção em regime transiente, até que a condição de equilíbrio seja alcançada e o fluxo difusivo através da membrana se anule. Durante este processo, tem-se a relaxação das cadeias de polímero devido à entrada das moléculas de propeno, que interagem com a matriz polimérica. Para que a condição de equilíbrio seja alcançada, toda a seção transversal da membrana deve apresentar a mesma concentração da molécula permeante, como mostram os perfis de concentração na Figura 4.27 (A).

Comparativamente, em uma célula de permeação de gases, o coeficiente de difusão é obtido sem a necessidade de que toda a seção transversal da membrana tenha a mesma concentração. Como é representado na Figura 4.27 (B), tem-se um gradiente de concentração de propeno que se estabelece assim que o regime permanente é alcançado, de modo que, para a obtenção do coeficiente de difusão, somente uma parte da seção transversal da membrana apresenta uma elevada concentração de gás.



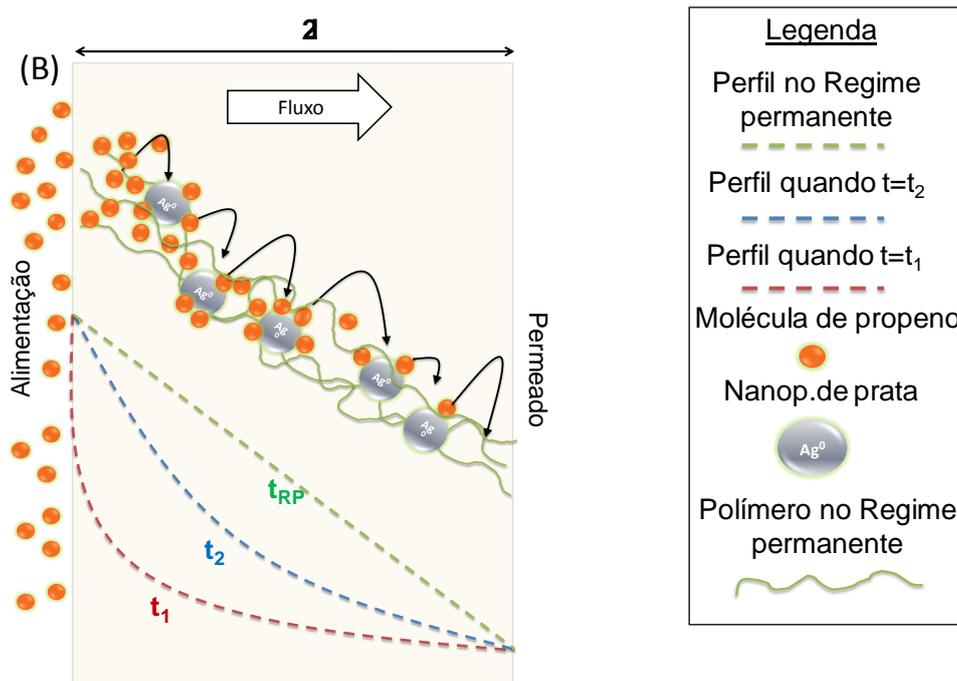


Figura 4.27. Representação esquemática do perfil de concentração em uma membrana de PUAg: (A) no ensaio que acompanha a cinética de sorção e (B) numa célula de permeação com decaimento de pressão.

A Tabela 4.6 mostra, de maneira comparativa, as propriedades de transporte de propeno, obtidas tanto pela célula de permeação, quanto a partir da célula de sorção, para o PU e para o PUAg. Observa-se para a membrana de PUAg que há grande diferença entre o coeficiente de difusão obtido pela célula de sorção e o obtido pela a célula de permeação, diferentemente da membrana de PU. Tem-se para o PUAg uma difusão de  $1,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  na célula de permeação e  $7,22 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  na célula de sorção; enquanto para PU, tem-se  $2,17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  obtido pela célula de permeação e  $2,05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para a célula de sorção. Essa diferença observada para o PUAg, fornece indícios de que o processo de relaxação das cadeias ao longo de toda a seção transversal da membrana de PUAg até a condição de equilíbrio é um processo que ocorre de maneira mais lenta que o estabelecimento do perfil de concentração no regime permanente, observado no ensaio de permeação; e que esse comportamento não é observado para o PU. Supõe-se, portanto, que a interação e a "fixação" das moléculas de propeno no entorno das nanopartículas de prata seja um processo mais lento do que o

processo de difusão do mesmo somente pela matriz polimérica, como observado para a membrana de PU.

A partir dessa diferença observada no coeficiente de difusão entre as técnicas (sorção e permeação), pode-se inferir que a técnica que acompanha a cinética de sorção demonstra não ser a mais adequada para representar um processo de permeação de propeno através de membranas que apresentam uma matriz heterogênea, capaz de interagir especificamente com o componente permeante, como a PUAg.

Tabela 4.6 Comparação das propriedades de transporte de propeno em membranas de PU e PUAg, avaliadas por 2 técnicas: célula de permeação e pela célula de sorção, a 25°C e a 7bar de pressão de alimentação

	PU		PUAg	
	célula de permeação	célula de sorção	célula de permeação	célula de sorção
P (Barrer)	105	99	250	164
D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	2,17x10 <sup>-7</sup>	2,05x10 <sup>-7</sup>	1,10x10 <sup>-7</sup>	0,72x10 <sup>-7</sup>

Essa hipótese gera outra suposição. Conforme mostrado na Tabela 4.6, o coeficiente de difusão do propeno no PUAg é um pouco inferior ao do PU, mesmo aquele observado na célula de permeação. No entanto, a permeabilidade do propeno na membrana de PUAg é mais do que o dobro da permeabilidade no PU. Supõe-se então que essa melhoria na permeabilidade do propeno nas membranas de PUAg possa ser decorrente do grande inchamento do polímero devido à elevada interação propeno/prata e, portanto à plastificação do polímero. Embora a velocidade das moléculas que se deslocam através da membrana não seja tão elevada devido ao processo de interação/fixação do propeno no entorno da prata, existe uma grande quantidade de propeno na membrana cujos segmentos de polímero apresentam elevada mobilidade segmental devido à plastificação. Essa suposição atribui ao processo de inchamento preferencial de propeno, devido a presença das nanopartículas de prata, a capacidade seletiva da membrana de PUAg. O que difere, em parte do mecanismo de Noble, que atribui o transporte facilitado a um aumento tanto da capacidade de sorção quanto de difusão do propeno através da membrana devido aos "saltos" de propeno existentes entre os sítios de prata, ou entre o sítio e o polímero ou entre o polímero e o sítio.

Essa suposição esclarece melhor os motivos pelos quais há uma grande queda na seletividade ao se testar a separação da mistura propeno/propano em membranas de transporte facilitado quando comparado aos gases puros (Figura 2.40). É conhecido na literatura que essa perda de eficiência da membrana está associada ao efeito de plastificação. No entanto, a incapacidade das membranas de transporte facilitado em elevar a difusão do propeno pode contribuir ainda mais para o baixo rendimento desse tipo de membrana.

Para que essas suposições sejam confirmadas, é necessário realizar um estudo específico do mecanismo de difusão, avaliando, por exemplo, o efeito da concentração de nanopartículas na difusão do propeno.

**Hipótese 2:** o elevado tempo para que a condição de equilíbrio de propeno seja atingida na membrana de PUAg pode estar associado à redução do volume livre do polímero por parte das nanopartículas de prata, que poderiam causar alguma tortuosidade para o deslocamento das moléculas de propeno, uma vez que o ensaio de DMA (Figura 4.5) revelou um aumento da Tg do PUAg comparada à membrana de PU.

A fim de verificar essa hipótese, realizou-se um estudo da cinética de sorção do propano, que é um gás que não apresenta interação facilitada com prata e possui um diâmetro cinético próximo ao do propeno. O ensaio foi realizado a 30°C e em três pressões diferentes, para a PU e para a PUAg, como mostra a Figura 4.28. Pode-se observar, na Tabela 4.7, que as diferenças entre os tempos para o equilíbrio entre PU e PUAg para o propano são muito menores do que as diferenças entre os tempos para o propeno. Pode-se supor, então, que as nanopartículas de prata não exercem um impedimento físico para a transferência de massa pois não retardam a difusão do propano.

Além disso, observa-se, na membrana de PUAg, que os tempos para o equilíbrio de propano foram inferiores aos observados para o propeno. Este resultado mostra que a redução da difusão está associada à elevada interação das moléculas de propeno com a prata presente na membrana.

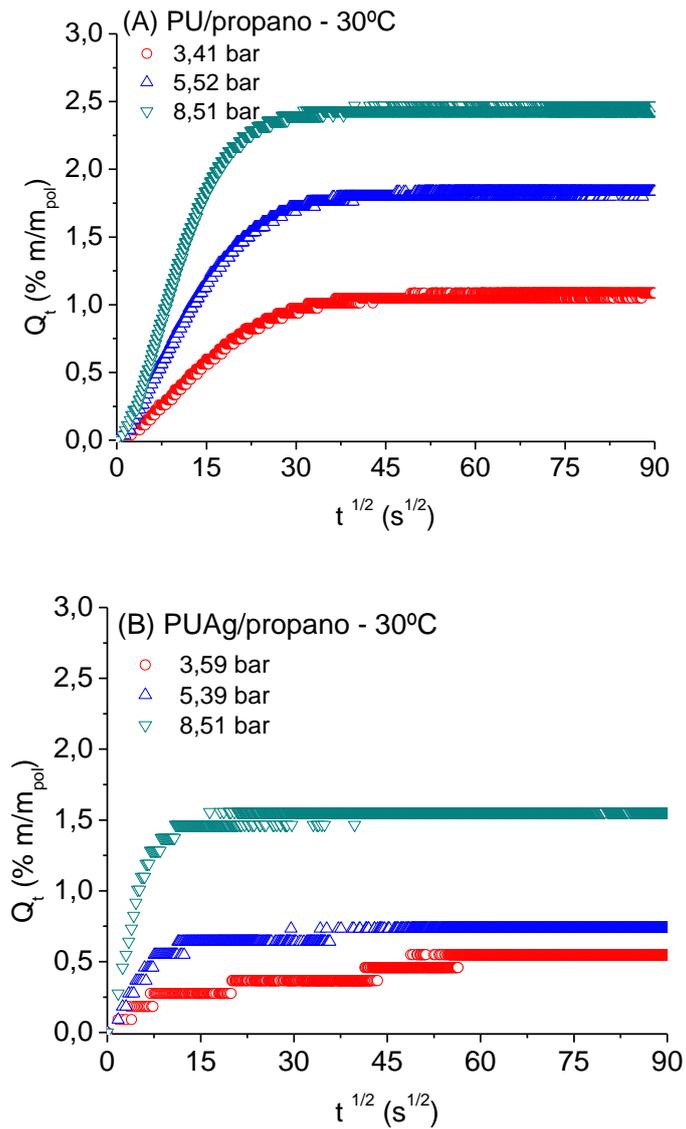


Figura 4.28. Cinética de sorção de propano em PU (A) e PUAg (B) a 30°C e para 3 pressões

Tabela 4.7. Tempo para o equilíbrio para o propano e propeno em membranas de PU e PUAg, a 30°C e pressões de alimentação média que variam de 3 a 7,5 bar.

Pressão média de alimentação (bar)	Tempo para o equilíbrio <b>propeno</b> (min)		Tempo para o equilíbrio <b>propano</b> (min)	
	PU	PUAg	PU	PUAg
3,0	17,4	170,8	-	-
3,5	18,1	89,5	26,7	38,4
5,5	11,8	57,9	24,1	19,3
7,5	11,0	27,3	18,1	5,4

#### 4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Como ponto de partida, sintetizou-se membranas de poliuretano contendo nanopartículas de prata (PUAg), que apresentaram uma dispersão homogênea de suas partículas, como foi observado por microscopia eletrônica de varredura. A presença das nanopartículas de prata na membrana causou uma redução na mobilidade dos segmentos do poliuretano, como foi observado pela análise de DMA.

Observou-se que a membrana de PUAg, a 30°C, absorveu entre 3 e 4,2 vezes mais propeno puro que a membrana de PU. Isso forneceu uma evidência de que as nanopartículas de prata melhoram a interação entre a membrana de PUAg e o propeno. Essa elevada afinidade entre o propeno e a PUAg leva à desvios do modelo de Henry, indicando a existência do efeito de plastificação. O modelo de Flory-Huggins apresentou melhor correlação aos dados experimentais de sorção de propeno em PUAg por embuir um termo que representa a interação penetrante- polímero.

A massa de propeno que se solubiliza na PUAg chega a corresponder a 10% da massa de membrana a 30°C e 7 bar, enquanto para o propano, nessas mesmas condições, o inchamento corresponde à apenas 1,5% da massa de PUAg. Essa interação preferencial das nanopartículas de prata com o propeno puro em relação ao propano puro ficou evidente a partir dos valores obtidos da contribuição da sorção na seletividade ideal, que chegou a um valor de 14, o que indica que a etapa de sorção seja essencial para a separação propeno/propano bem sucedida por uma membrana de PUAg.

A redução da temperatura causou grande aumento na solubilidade dos gases, principalmente do propeno em membrana de PUAg. Com isso, a seletividade devido à sorção aumenta com a redução da temperatura. No entanto, isso intensifica o efeito de plastificação. A entalpia de sorção forneceu valiosas informações quanto à interação existente entre a membrana e o gás solubilizado. Foram obtidos valores de entalpia de sorção de propeno inferiores aos do propano para a membrana de PUAg, indicando forte interação entre o propeno e a membrana. Esse comportamento não foi observado para a membrana de PU, de modo que os valores de entalpia de sorção do propano e do propeno nessa membrana foram muito semelhantes, e nesse caso, tanto o propeno

quanto o propano necessitam de quantidades de energia próximas para se solubilizarem. Esses resultados forneceram mais uma evidência do efeito das nanopartículas de prata na interação seletiva com o propeno.

O estudo da sorção de propeno e propano puros nas membranas de PU e PUAg indicou que a difusão de propeno, não segue o modelo Fickiano. A difusão de propeno é fortemente dependente da concentração de gás solubilizado na membrana, principalmente em PUAg, de modo que o coeficiente de difusão efetivo aumenta com o aumento da concentração de gás, devido à plastificação da membrana. Contrariando a expectativa, os resultados obtidos mostraram que a difusão de propeno na membrana de PUAg foi mais lenta do que a observada para o PU. Essa diferença observada para o PUAg, fornece indícios de que a interação e a "fixação" das moléculas de propeno no entorno das nanopartículas de prata seja um processo mais lento do que o processo de difusão do mesmo pela matriz polimérica homogênea, como observado para a membrana de PU puro. Essa hipótese gerou a suposição de que o grande aumento da permeabilidade observado para a membrana de PUAg é decorrente do elevado inchamento da membrana, causado pela elevada interação do propeno com as nanopartículas de prata. Esse suposto comportamento difere, no entanto, do que foi proposto pelo modelo de Noble, no qual em adição ao tradicional transporte passivo, o transporte é "facilitado" pelos saltos das moléculas de olefina que ocorrem entre os sítios de agentes transportadores. Essa suposição pode auxiliar no esclarecimento da grande queda na seletividade observada ao se avaliar a separação de mistura propeno/propano em membranas de transporte facilitado quando comparado aos gases puros. Sabe-se que essa perda de eficiência da membrana está associada ao efeito de plastificação. Somado a isso tem-se a observada incapacidade das membranas de transporte facilitado de melhorar a difusão do propeno, o que pode contribuir ainda mais para reduzir o desempenho das membranas de transporte facilitado.

# **Capítulo 5 - Sorção da mistura propeno/propano em PUAg e PU**

## **5.1 INTRODUÇÃO**

No contexto deste trabalho, a medida da sorção da mistura propano/propeno em membrana de PUAg é um dos objetivos centrais desta tese. Para tal, foi necessário projetar e construir novo aparato de sorção, capaz de realizar medidas de dados de sorção de mistura de gases em membranas. O processo de concepção e validação dessa nova unidade de sorção de mistura foi descrito no Capítulo 3.

Este capítulo trata, portanto, do estudo realizado da sorção da mistura propeno e propano em PUAg, que tem por objetivo verificar se a presença de um dos componentes da mistura pode influenciar a capacidade de incorporação do outro na membrana, em função de possíveis interações existentes entre os gases.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.2.1 Produção das membranas.

Para esse estudo, utilizou-se as membranas de PUAg e PU, que foram preparadas de acordo com a metodologia descrita na seção 4.2.2.

### 5.2.2 Ensaio de sorção da mistura propano/propeno

A sorção da mistura propeno/propano foi realizada, tanto em membrana de PUAg quanto em PU, por meio do aparato concebido para sorção de mistura de gases (Figura 3.3). A metodologia operacional deste equipamento foi semelhante àquela descrita na seção 3.3.4.2.

Neste caso, depositou-se no sistema de sorção, cerca de 1,2 g de PUAg ou 2,4 g de PU. Preparou-se separadamente, em um cilindro de preparo de mistura de 1L, cerca de 8 bar de mistura propeno/propano nas concentrações 50/50 e 90/10 ( $C_3H_6/C_3H_8$ ). Essas misturas foram colocadas em um agitador de bandejas por cerca de 10h, em frequência de oscilação de 200 rpm.

O sistema de sorção foi mantido sob vácuo por pelo menos 5h e, posteriormente, cada mistura preparada foi alimentada no sistema a diferentes pressões que variaram entre 1 e 8 bar. Imediatamente após a alimentação da mistura no sistema de sorção, a V3 foi fechada e anotou-se a pressão inicial ( $p_0$ ) obtida pelo TP1.

Acionou-se o sifão térmico, de modo que a temperatura da parte da alça foi elevada de 30 °C para 80 °C e assim mantida por pelo menos 10 min, enquanto a temperatura da parte cilíndrica foi mantida em 30 °C. Após esse tempo, a temperatura da alça foi igualada à da parte cilíndrica em 30 °C. Manteve-se o sistema pressurizado por pelo menos 15h, que foi o tempo selecionado após alguns testes de equilíbrio realizados durante 3 dias, verificando-se que esse é um período adequado para garantir que a pressão do sistema não sofresse mais decaimento e anotou-se a pressão final obtida ( $p_f$ ). Em seguida, uma amostra da fase gás foi recolhida com uma seringa de amostragem de gás, fechando-se a V4 e V5 e abrindo-se a V6.

A composição dos gases, tanto da alimentação quanto ao final do teste (ou na condição de equilíbrio), foi determinada por cromatografia gasosa em um micro- CG, Agilent 490, dotado com detector de condutividade térmica (DCT) e equipado com uma coluna PoraPLOT Q, utilizando hélio como gás de arraste. A temperatura da coluna foi de 80 °C, o tempo de análise foi de 2 min e a pressão do gás de arraste foi de 200 kPa.

### 5.3 ESTUDO DA SORÇÃO DA MISTURA PROPANO/PROPENO

Para as membranas com e sem nanopartículas, utilizou-se a mistura propeno/propano em duas composições de alimentação diferentes: 50/50 e 90/10. Utilizou-se a equação de estado de Peng Robinson (PENG & ROBINSON, 1976) para estimar a fugacidade dos gases (os detalhes das equações utilizadas para este cálculo estão no Anexo C).

Inicialmente, foi realizado o estudo da sorção de propeno, em PUAg, em composição de alimentação propeno/propano de 90/10 e 50/50, conforme registrado na Figura 5.1. Na faixa de pressão estudada, pode-se observar que os valores da concentração de propeno na membrana e o comportamento das isotermas de sorção de propeno, tanto para a mistura 90/10 quanto para 50/50 (propeno/propano), são semelhantes à isoterma de sorção de propeno puro na faixa de pressão estudada, a 30°C. Pode-se inferir que a presença do propano na mistura alimentada na composição de 10% ou 50% não causou alteração significativa na isoterma de sorção do propeno.

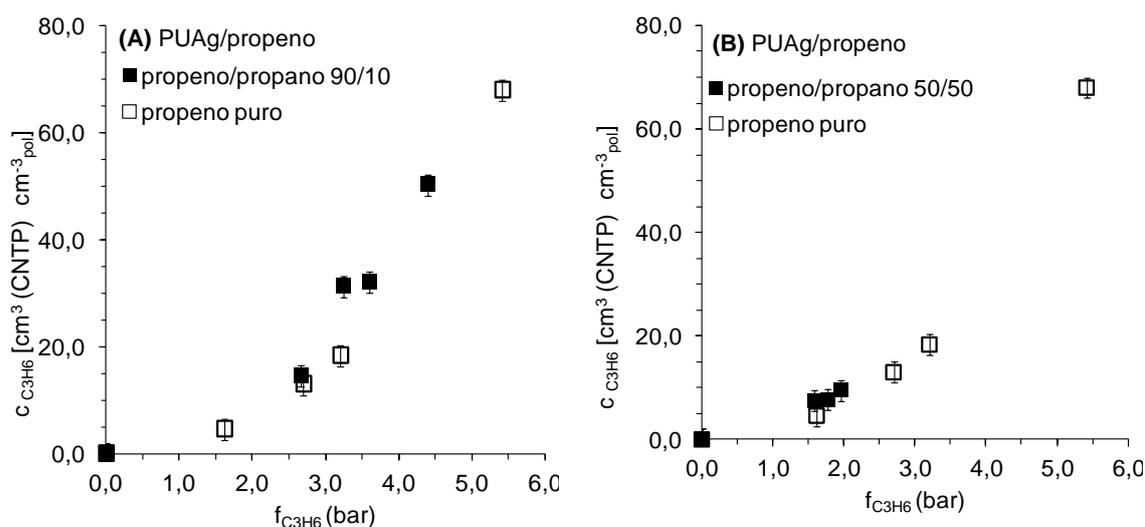


Figura 5.1. Isotermas de sorção de propeno em misturas (■) propeno/propano 90/10 (A) e 50/50 (B), e do propano puro (□), em PUAg, a 30°C

A Figura 5.2 mostra o comportamento das isotermas de sorção do propano em PUAg. Pode-se observar que o comportamento das isotermas de sorção do propano em mistura é semelhante ao do propano puro na faixa de pressão estudada. De modo que, a presença do propeno na mistura também não causou alteração significativa no comportamento da sorção do propano na faixa de pressão estudada, na temperatura de 30°C.

Vale ressaltar que foram obtidos poucos pontos experimentais e em uma faixa de baixa pressão, principalmente para o propano na composição 90/10 (propeno/propano), visto que a máxima pressão de mistura propeno/propano possível de ser alimentada na célula é da pressão de saturação, que é aproximadamente 8,5 bar (condensação dos gases na mistura gasosa).

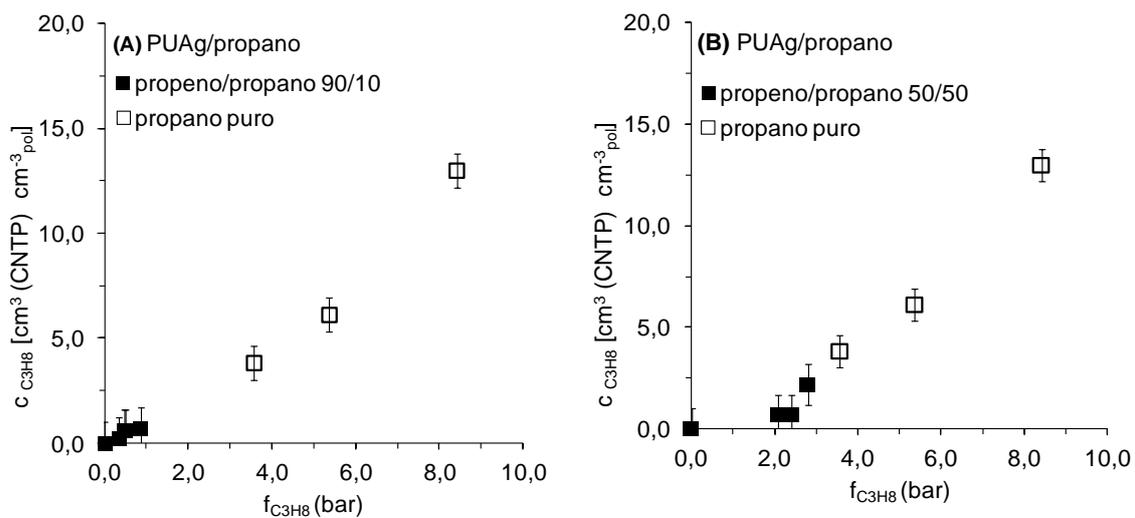


Figura 5.2. Isotermas de sorção de propano em mistura (■) propeno/propano 90/10 (A) e 50/50 (B) e propano puro (□), em PUAg, a 30°C.

Um estudo semelhante foi realizado para a membrana de PU, Figura 5.3 (A) e (B). Verifica-se que as isotermas de sorção do propeno em mistura, para ambas as composições utilizadas, também são semelhantes à isoterma de sorção do propeno puro. Isso demonstra que a presença do propano na mistura alimentada na célula de sorção também não causou alteração significativa no comportamento das isotermas de sorção do propeno em membrana de PU.

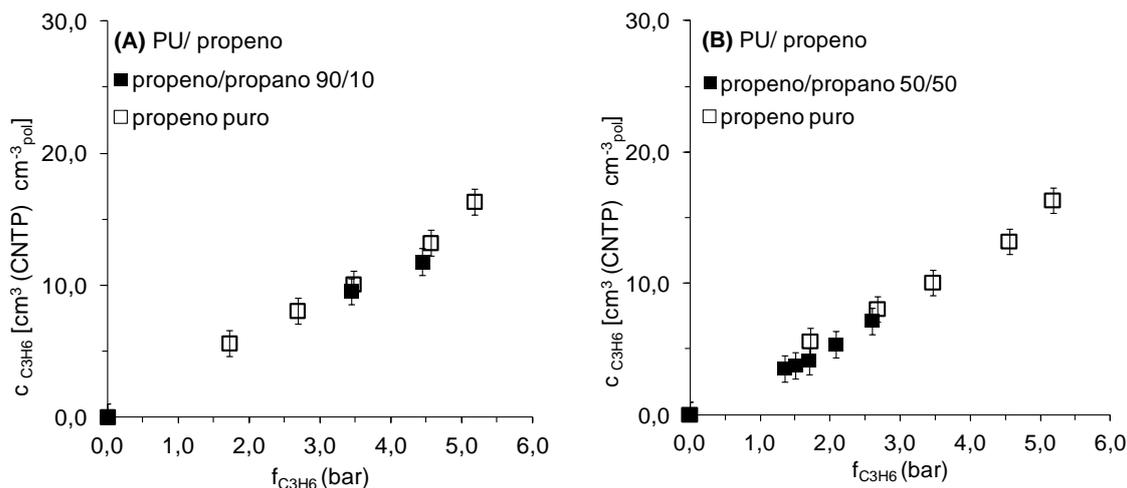


Figura 5.3. Isotermas de sorção de propeno em mistura (■) propeno/propano 90/10 (A) e 50/50 (B) e propeno puro (□) em PU, a 30°C

O mesmo estudo foi realizado para a sorção do propano em PU, onde se observou que a sorção do propano nas misturas 90/10 e 50/50, Figura 5.4 (A) e (B) respectivamente, também se assemelham ao comportamento do propano puro.

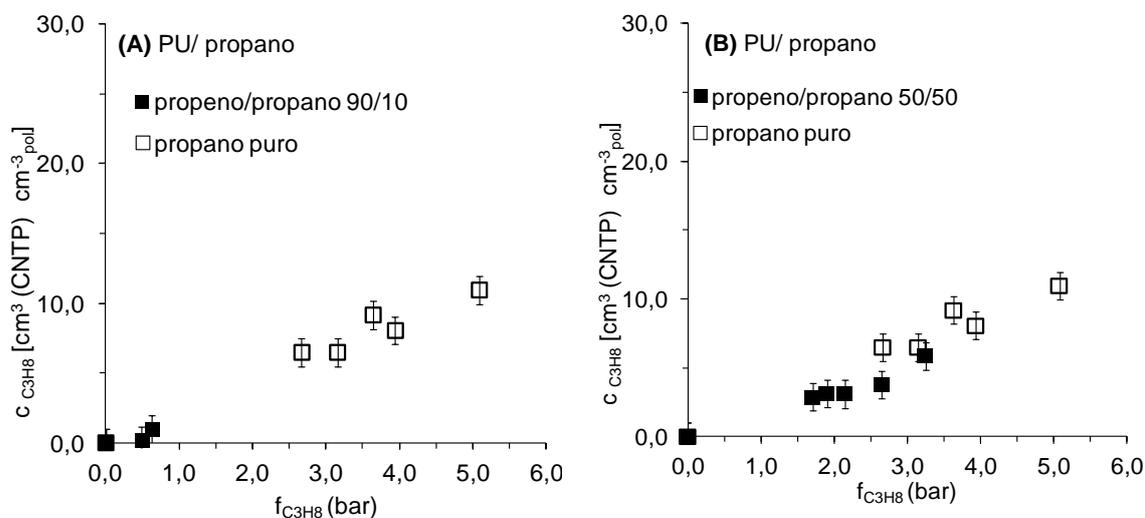


Figura 5.4. Isotermas de sorção de propano em mistura (■) propeno/propano 90/10 (A) e 50/50 (B) e propano puro (□) em PU, a 30°C.

#### 5.4 SELETIVIDADE DEVIDO À SORÇÃO PARA A MISTURA PROPENO/PROPANO

A partir dos dados de sorção obtidos para a membrana de PUAg, foi feita uma estimativa da contribuição da sorção na seletividade. Para isso, ajustou-se uma única

função empírica polinomial de segunda ordem, tanto aos dados da isoterma de sorção de propeno em mistura quanto para os propeno puro, obtendo-se a função  $C_{ENO}(f_{fENO})$ ; e para os dados de propano em mistura e puro, ajustou-se o modelo de Henry  $C_{ANO}(f_{fANO})$ , como mostra a Figura 5.5. Desse modo, calculou-se de maneira aproximada a contribuição da sorção na seletividade global da membrana pela Eq. 5.1; onde a seletividade é uma função da fugacidade no equilíbrio e da composição dos gases na mistura.

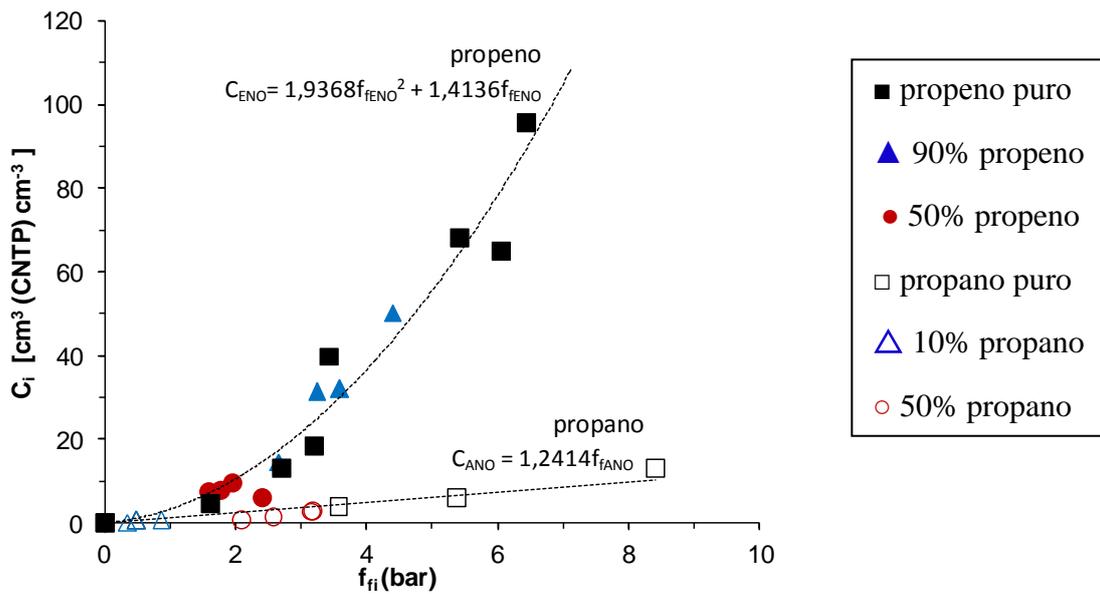


Figura 5.5. Isotermas de sorção de propeno (símbolo fechado) e propano (símbolo aberto) puros e em mistura 90/10 e 50/50 propeno/propano em membrana de PUAg a 30°C

$$\alpha_{sm} = \frac{C_{ENO}(f_{fENO}) / f_{fENO}}{C_{ANO}(f_{fANO}) / f_{fANO}} = \frac{C_{ENO}(f_f)}{C_{ANO}(f_f)} \cdot \frac{f_f(1 - y_{ENO})}{f_f y_{ENO}} \quad \text{Eq. 5.1}$$

onde  $\alpha_{sm}$  é a seletividade devido a sorção,  $C_{ENO}$  é a concentração de propeno,  $C_{ANO}$  é a concentração de propano na membrana,  $f_f$  é a fugacidade total da mistura no equilíbrio,  $f_{f,ENO}$  é a fugacidade de propeno no equilíbrio,  $f_{f,ANO}$  é a fugacidade do propano no equilíbrio e  $y_{ENO}$  é a composição de propeno na mistura no equilíbrio.

A Figura 5.6 mostra essa contribuição da sorção na seletividade da membrana de PUAg para a mistura propeno/propano, em função da composição da mistura e da

fugacidade de equilíbrio. Observa-se que tanto o aumento da fugacidade quanto misturas mais ricas em propeno tornam mais acentuadas as seletividades em relação ao propeno.

Pode-se inferir em termos de sorção, cuja seletividade atinge valores de quase 8, nas condições estudadas, que o aumento da pressão e o uso de uma corrente de mistura concentrada em propeno favorece a separação propeno/propano para a membrana de PUAg.

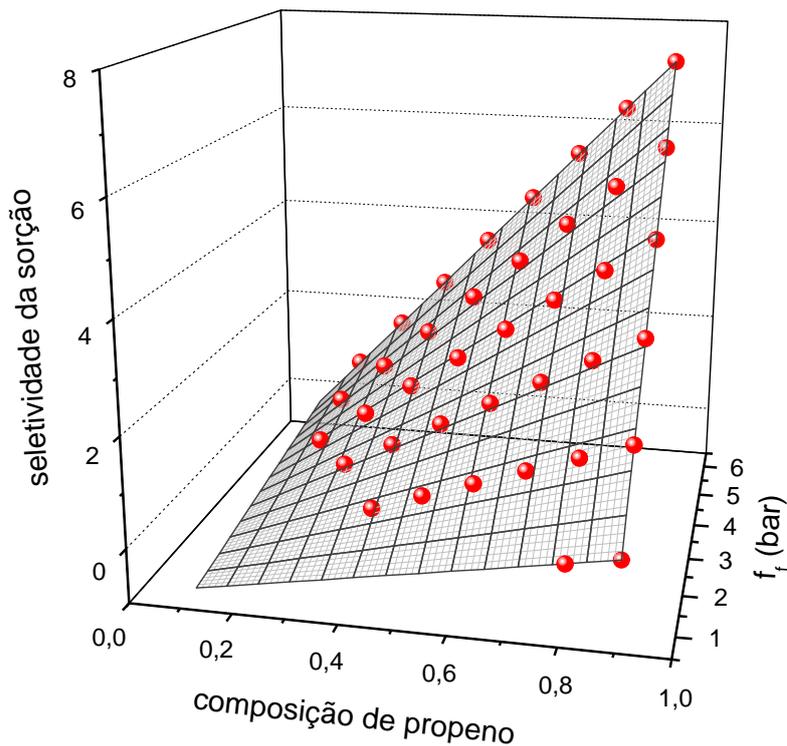


Figura 5.6. Seletividade devido à sorção calculado para a mistura propeno/propano, em função da composição de propeno na mistura e da fugacidade total de equilíbrio para a membrana de PUAg a 30°C.

A partir das isotermas de sorção de propano e propeno puros e em mistura, na membrana de PU, realizou-se o mesmo procedimento para o cálculo da seletividade da sorção, agora em membrana de PU. Neste caso, ajustou-se o modelo de Henry aos dados de sorção, tanto de propeno quanto de propano, como mostra a Figura 5.7. Observa-se que a contribuição da sorção na seletividade não se altera com a composição da mistura e nem com a fugacidade, como mostra a Figura 5.8. Esse é um comportamento típico de sistemas cuja solubilidade não se altera com a concentração de

gás na membrana, e, portanto, não se observa, em consequência, o efeito da plastificação da membrana. Em termos de sorção, para a membrana de PU, a seletividade devido à sorção não é afetada pela composição da mistura e/ou pela pressão aplicada ao sistema.

Ao observar ainda essa figura, nota-se, como esperado, que a seletividade devido a sorção para o PU apresenta um valor (em média de 1,5) que é inferior à grande parte dos valores observados para o PUAg.

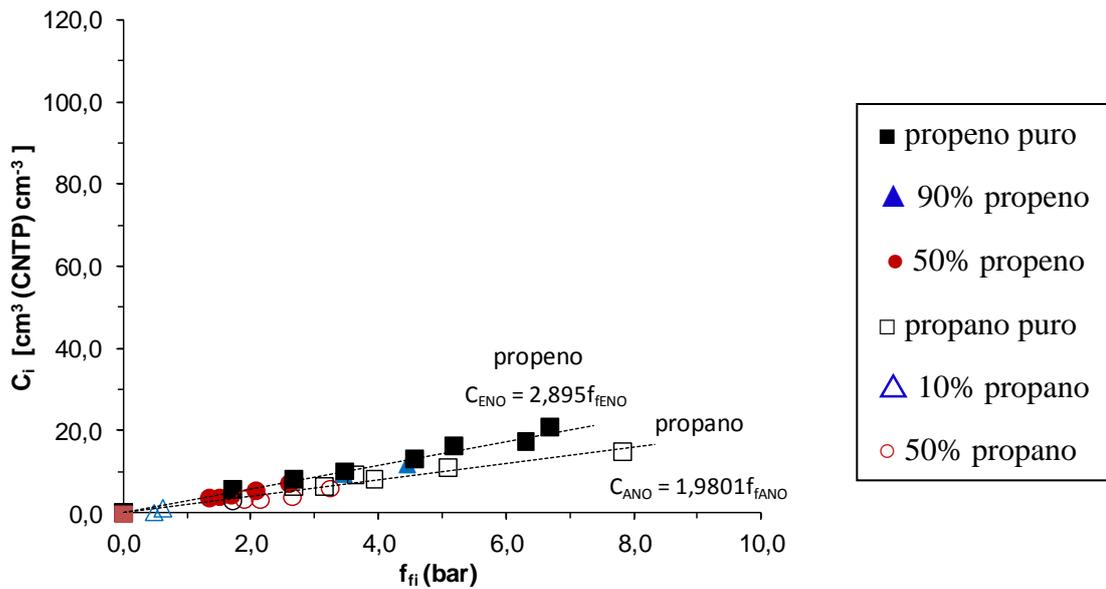


Figura 5.7. Isothermas de sorção de propeno (símbolo fechado) e propano (símbolo aberto) puros e em mistura propeno/propano 90/10 e 50/50 em membrana de PU a 30°C

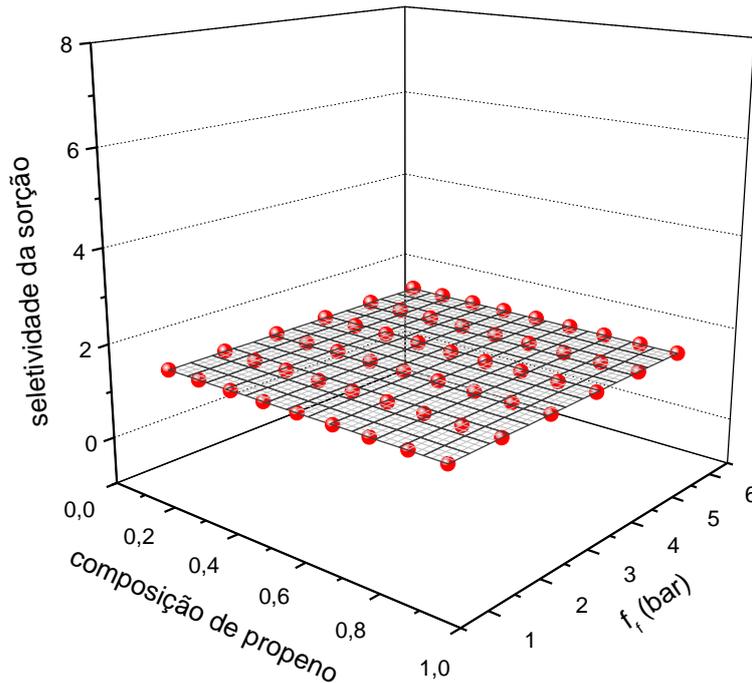


Figura 5.8. Seletividade devido à sorção calculado para a mistura propeno/propano, em função da composição de propeno na mistura e da fugacidade de equilíbrio para a membrana de PU a 30°C.

## 5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos permitem concluir que a sorção da mistura propeno e propano em PUAg e em PU apresentaram poucas diferenças em relação aos gases propeno e propano puros, operados nas mesmas condições de temperatura e pressão, o que indica que a presença de um componente da mistura não interfere na sorção do outro, na condição operacional estudada.

Calculou-se a contribuição da sorção na seletividade da separação propeno/propano, em função da composição de propeno na mistura e da fugacidade total da mistura. Esses resultados indicaram que o aumento da pressão e correntes de mistura mais ricas em propeno favorecem seletividades de sorção maiores para a membrana de PUAg, enquanto para a membrana de PU a seletividade de sorção será pouco afetada visto que a solubilidade não se altera com a concentração de gás.

# Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

As conclusões de cada assunto abordado nesta tese foram colocadas ao final de cada capítulo. Assim, neste capítulo serão destacados os principais resultados obtidos, de modo a inseri-los no contexto geral da tese. E, posteriormente será apresentada uma série de sugestões para a continuidade deste trabalho.

## 6.1 CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados desta tese permitiram um melhor entendimento da contribuição da sorção de propeno e propano em membranas de transporte facilitado como as aqui estudadas, poliuretana elastoméricas contendo nanopartículas de prata, visando a implementação de um novo processo de separação e enriquecimento de misturas destes dois gases.

Uma revisão crítica da literatura de sorção de gases em polímeros, e em membranas híbridas permitiu identificar limitações metodológicas (experimentais) na determinação precisa dos coeficientes de sorção de gases quando em misturas, e foi base para o projeto de um novo sistema versátil, acoplado a um sifão térmico, construído e testado com sucesso nesta tese. O termosifão permite melhor e mais rápida homogeneização da mistura gasosa.

A combinação de técnicas tradicionais como as de medida gravimétrica de sorção, de permeação e a da nova célula com termosifão permitiu a análise detalhada das contribuições de cada componente da mistura propano/propeno no processo de sorção, em membranas PUAg de transporte facilitado.

Membranas seletivas de poliuretano elastomérico contendo nanopartícula de prata (PUAg), sintetizadas *in situ* e caracterizadas por MEV, DMA e FTIR, revelaram que suas permeabilidades, de propeno e propano puros, indicam seletividade ideal devido a sorção de até 14, operando a 30 °C, enquanto a do polímero puro, PU, se limitou a seletividade de 1,3. A massa de propeno que se solubiliza na PUAg chega a corresponder a 10% da massa de membrana a 30°C e 7 bar, enquanto para o propano, nessas mesmas condições, o inchamento corresponde à apenas 1,5% da massa de PUAg.

O aumento da pressão e a redução da temperatura favorecem a sorção do propeno na membrana de PUAg e intensificam a sua plastificação. A contribuição da sorção na seletividade ideal também aumenta à medida que a pressão se eleva e a temperatura é reduzida. Por outro lado, a seletividade de global é prejudicada na medida em que a plastificação aumenta os coeficientes de difusão de ambos os componentes. Isto não ocorre com a membrana de PU.

A elevada interação das nanopartículas de prata com o propeno atuou na redução da velocidade na qual as moléculas de propeno atravessam a membrana, em cerca de 3 vezes comparado ao PU puro, observado pela célula de sorção. Esse resultado permitiu supor que a melhoria da permeabilidade da olefina nas MTF está associada ao elevado inchamento da membrana pela olefina, e não a um aumento da difusão do propeno através da membrana, sendo esse o motivo principal para as baixas seletividades observadas para as membranas de transporte facilitado.

O comportamento da sorção de propeno e propeno em mistura, estudados pela nova célula concebida, apresentou-se próximo ao observado para esses gases puros, tanto em membrana de PU quanto em PUAg. De modo que a presença de um componente gasoso não influenciou de modo significativo a sorção do outro componente. A contribuição da sorção na seletividade de propeno na mistura é favorecida pelo aumento da pressão e correntes de mistura mais ricas em propeno

## 6.2 PUBLICAÇÕES DERIVADAS DESTA TESE DE DOUTORADO

- 1) REZENDE, C. G. F., BORGES, C. P. ; HABERT, A. C., "Sorption of propylene and propane in polyurethane membranes containing silver nanoparticles". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 4, pp. 42916, 2015.
- 2) REZENDE, C. G. F., BORGES, C. P. ; HABERT, A. C., "Solubility of Propylene in Membranes of Polyurethane Containing Silver Particles", **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2015.
- 3) REZENDE, C. G. F., BORGES, C. P. HABERT, A. C, "Efeito da Temperatura Sobre a Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartícula de Prata", **Colóquio Anual de Engenharia Química - PEQ/COPPE/UFRJ**, 2015.
- 4) REZENDE, C. G. F., BORGES, C. P. HABERT, A. C. "Determinação das Propriedades de Transporte dos Gases Propano e Propeno em Membrana de Transporte Facilitado", **Colóquio Anual de Engenharia Química - PEQ/COPPE/UFRJ**, 2013.

### 6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os assuntos abordados neste trabalho são abrangentes e nem todos os aspectos puderam ser investigados. Desse modo, abrem-se novos horizontes para que sejam realizados mais avanços científicos nessa área. A seguir, têm-se algumas sugestões para a continuidade desse trabalho.

- Estudar a cinética e a sorção, tanto do propeno quanto do propano, em membranas contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata, a fim de compreender melhor a extensão da influência da interação prata/propeno na sorção e na difusão.
- Verificar a possibilidade de reduzir a plastificação da membrana modificando a estrutura do polímero, por meio de reticulação por exemplo. Podendo associar isso ao uso de uma concentração menor de nanopartícula de prata, a fim de reduzir a interação propeno/prata e elevar a difusão do propeno.
- Estudar o efeito da plastificação da membrana de PUAg, acompanhando as alterações da temperatura de transição vítrea da membrana, por meio de um ensaio de calorimetria diferencial de varredura, em atmosfera de propeno ou em atmosfera de uma mistura propeno/propano (KO *et al*, 2009).
- Estudar a difusão da mistura propeno e propano pelo método do *time lag*, usando o aparato de permeação diferencial, a fim de verificar como a plastificação da membrana atua de modo direto sobre a difusão de todos os componentes da mistura.
- Estudar a sorção da mistura propeno/propano em outras composições e outras temperaturas a fim de verificar a ocorrência de interação entre esses gases.
- Dada a elevada capacidade de inchamento da membrana de PUAg na presença de propeno, verificar a possibilidade de se utilizar a PUAg como enchimento em uma torre de absorção de propeno.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE JR, W.; CHICKOS, J. S. "Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2010", **Journal of Physical Chemistry Reference Data**, v. 39, n. 4, 2010.
- ADACHI, K.; HU, W.; MATSUMOTO, H.; ITO, K.; TANIOKA, A. " Permeation of n-butane, 1-butene and 1,3-butadiene 'through anhydrated Ag<sup>+</sup>- doped perfluorocarbon- type ion- exchange membranes", **Polymer**, v.39, pp. 2315-2323, 1998.
- AITHAL, U. S; AMINABHAVI, T. M., "Sorption and diffusion of organic solvents in polyurethane elastomers", **Polymer**, v.31, n. 9, pp. 1757-1762, 1990.
- ALLCOCK, H.R.; "Rational design and synthesis of new polymeric materials", **Science**, v. 255, pp. 1106-12, 1992.
- AMINABHAVI, T. M., KHINNAVAR, R.S., "Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes: 10. Polyurethane, nitrile-butadiene rubber and epichlorohydrin versus aliphatic alcohols (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)", **Polymer**, v. 34, n.5, pp. 1006-1018, 1993.
- ASTM F1769 "Standard Test Method for Measurement of Diffusivity, Solubility, and Permeability of Organic Vapor Barriers Using a Flame Ionization Detector".
- ASTM D1434-82 "Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting".
- BAKER, R. W. "Gas Separation". In: **Membrane Technology and Applications**, 2 ed., Chapter 8, Chichester, England, John Wiley & Sons, 2004b.
- BAKER, R. W. "Overview of Membrane Science and Technology". In: **Membrane Technology and Applications**, 2 ed., Chapter 1, Chichester, England, John Wiley & Sons, 2004a.

- BARRER, M., BARRIE, J. A., SLATER, J., "Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part I. History- Dependence of Sorption Isotherms and Permeation Rates", **Journal of Polymer Science** , v.23, pp. 315, 1957.
- BARRER, R. M. "Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers", **Trans. Faraday Soc.** v. 35, pp. 628–643, 1939.
- BARRER, R. M. **Nature**, Lond., v. 140, p. 107, 1937.
- BARRER, R.M., BARRIE, J.A. AND SLATER, J., "Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part III. Comparison between Ethyl Cellulose and Rubber", **Journal of Polymer Science**, v 27,pp. 177-197, 1958.
- BARRIE, J. A., In: CRANK, J.; PARK G. S. **Diffusion in Polymers**, Chap. 8, New York, Academic, 1968.
- BERENS, A.R.; "The Solubility of Vinyl Chloride in poly(Vinyl Chloride)", **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 47, pp. 97-110, 1975.
- BERNISON, A., LINDGREN, J., HUANG, W., FRECH, R. "Coordination and conformation in PEO, PEGM and PEG systems containing lithium or lanthanum triflate", **Polymer**, v. 36, n.23, pp. 4471-4478, 1995.
- BRECK, D. W., **Zeolite Molecular Sieves**, Melbourne, Fl, Krieger Publishing, 1974.
- BROWN, W. R.; PARK, G. S., "Diffusion of solvents and swellers in polymers" **Journal of Paint Technology**, v.42, p. 16, 1970.
- CHAE, I. S.; KANG, S. W.; KANG, Y. S, " Olefin separation via charge transfer and dipole formation at the silver nanoparticle–tetracyanoquinoid interface", **Royal Society of Chemistry Advances**, v.4, pp. 30156-30161, 2014.
- CHAE, I. S.; KANG, S. W.; PARK, J. Y.; LEE, Y.; LEE, J. H.; WON, J.; KANG, Y. S. "Surface Energy-Level Tuning of Silver Nanoparticles for Facilitated Olefin Transport", **Angewandte Chemie International Edition**, v.50, n.2, pp. 2982-2985. 2011.

- CHERN, R. T. *et al.*, "Implications of the Dual Mode Sorption and Transport Models for Mixed Gas Permeation" In: Whyte, T. E., Yon, C. M., and Wagener, E. H., **Industrial Gas Separations**, (Eds.), American Chemical Society, Washington, DC, ACS Symposium Series No. 233, 1983.
- CIOBANU, L.,C.; CIOBANU C., DOROHAI, D., "ATR–FTIR Studies of the Temperature Effects on Polyurethane Doped with Silver Nanoparticles", **High Performance Polymers**, v. 22, pp. 56–68, 2010.
- COHEN, M. H.; TURNBULL, D. "Molecular Transport in Liquids and Glasses". **The Journal of Chemical Physics**, v. 31, pp. 1164–1169, 1959.
- CORREA, N.F., **Solubilidade e Difusão do N- Butano, Buteno-I, Isobuteno e Isobutano em Polietileno**, M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1970.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**, London, Clarendon Press, 1975.
- CRANK, J., PARK, G.S., **Diffusion in Polymers**, Academic Press, London and New York, 1968.
- CUSSLER, E. L.; ARIS, R.; BHOWAN, A. "On the limits of facilitated diffusion", **Journal of Membrane Science**, v. 43, p. 149–164, 1989.
- CZICHOS, H. *et al.* **Springer Handbook of Materials Measurement Methods**, (Eds), Berlin, Germany, Springer Science Business Media, Inc. 2006,
- DAYNES, I. H. A., "Process of diffusion through a rubber membrane" **Proceedings of the Royal Society of London** v. 97,pp. 286,1920.
- DHINGRA, S. S. **Mixed Gas Transport Study Through Polymeric Membranes : A Novel Technique**, Ph.D. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 1997.
- DHINGRA, S. S.; MARAND, E. "Mixed gas transport study through polymeric membranes", **Journal of Membrane Science**, v. 141, n.1, pp. 45-63, 1998.

- DIXON-GARRETT, S. V., K. NAGAI AND B. D. FREEMAN, 'Ethylbenzene solubility, diffusivity and permeability in poly(dimethylsiloxane)', **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 38, pp. 1461–1473, 2000.
- DUARTE, L. T. **Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno**, D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- ELDRIGE, B. R. "Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review"; **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, pp. 2208-2212, 1993
- ESMAEILI, M.; MADAENI, S. S.; BARZIN, J." Morphology and gas-permeation analyses for poly(ether sulfone)/poly(vinyl alcohol) electrolyte composite membranes in the facilitated transport process" **Journal Applied Polymer Science**, v. 129, pp. 1569-1585, 2013.
- FAIZ, R.; LI, K. "Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation". **Desalination**, v. 287, p. 82–97, 2012.
- FAVRE, E. *et al.* "Organic Solvents into Dense Silicone Membranes". **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 89, n. 24, p. 4339–4346, 1993.
- FELDER, R. M, HUVARD, G. S., **Method of Experimental Physics-Polymer-Permeation, Diffusion and Sorption of gases and vapors**, v.16, parte C, NY, Academic Press, 1980.
- FERRAZ, H. C. *et al.* "Recent achievements in facilitated transport membranes for separation processes". **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, pp. 101–118, 2007.
- FICK, A., **Ann Physik Chem.**, v. 40, pp. 59, 1855b.
- FICK, A., On Liquid Diffusion, **Philosophical Magazine**, v.10, n.4, p.30, 1855a.
- FLACONNÈCHE, B.; MARTIN, J.; KLOPFER, M. H. "Permeability , Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene , Polyamide 11 and Poly ( vinylidene fluoride )", **Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 261–278, 2001.

- FLEMING, G. K.; KOROS, W. J. "Dilation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures. 1. Silicone rubber and unconditioned polycarbonate", **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2285–2291, 1986.
- FLORY, P. J. "Thermodynamic of High Polymer Solutions" **Journal of Chemical Physics**. v. 10, pp. 51, 1942.
- FLORY, P. J., **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- FRISCH, H. L. "Pressure dependence of diffusion in polymers". **Journal of Elastoplastics**, v. 2, pp. 130-132, 1970.
- FUJITA, H. "Diffusion in polymer-diluent systems. **Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung**, v. 7, p. 1–47, 1961.
- GEORGE, S. C.; THOMAS, S. "Transport phenomena through polymeric systems". **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 6, p. 985–1017, 2001.
- GHOSAL, K., FREEMAN, B., "Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview", **Polymer for Advanced Technologies**, v.5, pp. 673-697, 1994.
- GLOVER, C. J.; LAU W. R., "Determination of Multicomponent Sorption Equilibria Using Perturbation Gas Chromatography," **AIChE Journal**, v. 29, pp. 73, 1983.
- GRAY, F.M., **Solid Polymer Electrolytes-Fundamentals and Technological Applications**. New York, VCH Publishers,. 1991.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; TOMA, H. E.; ARAKI, K.; POLLO, L. D. (Petróleo Brasileiro S/A-PETROBRAS, Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ), **Membrana Polimérica para separação de olefinas e processo de obtenção**, Brazilian Patent PI 1005594-0 A2, 30 de Dezembro de 2010.
- HABERT, A.C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; **Processos de Separação por Membranas**, 1ª ed, Capítulo 1, Rio de Janeiro, Escola Piloto de Engenharia Química, E Papers, 2006.

- HENRY, W. **The royal society. Notes and Records of the Royal Society of London**, v. 18, n. 2, p. 146–160, 1803.
- HODGES, P., New propylene supply increases market uncertainty: Chemicals & The Economy, 2012. Disponível em <http://www.icis.com/blogs/chemicals-and-the-economy/2012/08/on-purpose-propylene-set-to-ch>. Acesso em 19 de Outubro de 2013, 16:00:05.
- HONG, G. H., SONG, D., CHAE, S., OHA, H., KANG, S. W. "Highly permeable poly(ethylene oxide) with silver nanoparticles for facilitated olefin transport", **Royal Society of Chemistry Advances**, v.4, n. 4, 4905-4908, 2014.
- HONG, S. UK, KIM, C. K., KANG, Y. S. "Measurement and Analysis of Propylene Solubility in Polymer Electrolytes Containing Silver Salts", **Macromolecules**, v.33, pp. 7918-7921, 2000.
- JARVELIN, H., FAIR, J. R., "Adsorptive separation of propylene-propane mixtures", **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 32, pp. 2201-2207, 1993
- JOSE, B. *et al.* "Effect of plasticizers on the formation of silver nanoparticles in polymer electrolyte membranes for olefin/paraffin separation", **Chemistry of Materials**, v. 14, pp. 2134, 2002.
- JOSE, B. *et al.*, "Effect of phthalates on the stability and performance of AgBF<sub>4</sub>-PVP membranes for olefin–paraffin separation" **Chemical Communications**, v.20, pp. 2046, 2001.
- KADAM, A. A *et al.* "Techniques to measure sorption and migration between small molecules and packaging. A critical review". **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, p. 1395–1407, 2014.
- KAMIYA, Y. *et al.* "Thermodynamic interactions in rubbery polymer/gas systems". **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 35, pp. 1049–1053, 1997.

- KANG, S. W. "Role of p-benzoquinone for dispersion of silver nanoparticles in silver-polymer nanocomposite membranes", **Macromolecular Research**, v. 18, pp. 705- 708, 2010.
- KANG, S. W., KANG Y.S., "Silver nanoparticles stabilized by crosslinked poly(vinyl pyrrolidone) and its application for facilitated olefin transport", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, pp. 83–86, 2011.
- KANG, S. W.; CHAR, K.; KANG, Y. S. "Novel Application of Partially Positively Charged Silver Nanoparticles for Facilitated Transport in Olefin/Paraffin Separation Membranes", **Chemistry Materials**, v. 20, pp. 1308- 1311, 2008.
- KANG, S.W. *et al.* "Complexation of Phthalate Oxygens in Poly(ethylene phthalate) with Silver Ions and Its Effect on the Formation of Silver Nanoparticles", **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, pp. 3344–3350, 2004.
- KANG, S.W., Kim, J.H., Won, J., Char, K., Kang, Y.S. "Effect of amino acids in polymer/silver salt complex membranes on facilitated olefin transport", **Journal of Membrane Science**, v. 248, pp. 201, 2005.
- KANG, S.W., KIM, J.H., WON, J., CHAR, K., KANG, Y.S., "Enhancement of facilitated olefin transport by amino acid in silver–polymer complex membranes" **Chemical Communications** v. 6, pp. 768, 2003.
- KANG, Y. S. *et al.*, **Silver nanoparticle/polymer Nanocomposite Membrane for Olefin/Paraffin Separation and Method of Preparing the Same**, US patent US7491262 B2, Feb. 2009.
- KANG, Y. S.; KANG, S. W.; KIM, H.; KIM, J. H.; WON, J.; KIM, C. K.; CHAR, K. "Interaction with olefins of the partially polarized surface of silver nanoparticles activated by p-benzoquinone and its implications for facilitated olefin transport", **Advanced Materials**, v. 19, pp. 475-479, 2007.
- KANG, Y. S.; WON, J.; HONG, S. **Solid state facilitated transport separation membranes using polymer electrolytes for alkene separation**, US patent 6,468,331B2, October 22, 2002.

- KANG, Y.S. *et al.*, **Facilitated transport separation membranes using solid state polymer electrolytes**, US Patent 0015334, 2001.
- KELLER, J., STAUDT, R.; **Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms**", Springer Science, EUA, 2005.
- KHAN, A. S., AHMED, Z., EDIRISINGHE, M. J., WONG, F. S. L., REHMAN, I. U. "Preparation and characterization of a novel bioactive restorative composite based on covalently coupled polyurethane–nanohydroxyapatite fibres", **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 5, pp. 1275-1287, 2008.
- KHOLOUD, M. M *et al.* "Synthesis and applications of silver nanoparticles"; **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, pp. 135–140, 2010.
- KIM, H.S., RYU, J.H., KIM, H., AHN, B.S., KANG, Y.S. "Reversible olefin complexation by silver ions in dry poly (vinyl methyl ketone) membrane and its application to olefin/paraffin separations", **Chemical Communications**, 14, 1261, 2000.
- KIM, J. H., MIN, B. R., KIM, C. K., WON, J., KANG, Y. S. "New Insights into the Coordination Mode of Silver Ions Dissolved in Poly(2-ethyl-2-oxazoline) and Its Relation to Facilitated Olefin Transport", **Macromolecules**, v. 35, pp. 5250-5255, 2002a.
- KIM, J. H., MIN, B. R., WON, J., KANG, Y. S., "Complexation mechanism of olefin with silver ions dissolved in a polymer matrix and its effect on facilitated olefin transport". **Chemistry European Journal**, v. 8, pp. 650-654, 2002b.
- KIM, J. H.; KIM, C. K.; WON, J.; KANG, Y. S. " Role of anions for the reduction behavior of silver ions in polymer/silver salt complex membranes" **Journal of Membrane Science**, v. 250, n 1-2, pp. 207-214, 2005.
- KIM, J. H.; WON, J.; KANG, Y. S. " Silver polymer electrolyte membranes for facilitated olefine transport: carrier properties, transport mechanism and separation performance", **Macromolecular Research**, v. 12, pp. 145-155, 2004c.

- KIM, J. H.; WON, J.; KANG, Y. S. "Silver polymer electrolytes by pi complexation of silver ions with polymer containing C=C bond and their application to facilitated olefin transport membranes", **Journal of Membrane Science**, v. 237, n. 1-2, p. 199–202, 2004a.
- KIM, J. H.; WON, J.; KANG, Y.S; "Complexes of Polystyrene with Silver Salts and Their Use as Facilitated Olefin Transport Membranes", **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, pp. 2263–2269, 2004-b.
- KIM, J.H., MIN, B.R., Won, J., Joo, S.H., Kim, H.S., Kang, Y.S. "Role of polymer matrix in polymer–silver complexes for structure, interaction, and facilitated olefin transport", **Macromolecules**, v. 36,pp. 6183, 2003
- KIM, J.H; MIN, B.R.; WON, J.; KANG, Y.S. "Effect of the polymer matrix on the formation of silver nanoparticles in polymer–silver salt complex membranes" **Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, pp. 1168–1178, 2006.
- KIRCHHEIM, R. "Sorption and Partial Molar Volume of Small Molecules in Glassy Polymers". **Macromolecules**, v. 25, n. 25, p. 6952–6960, 1992.
- KLOPFER, M. H.; FLACONNECHE, B. "Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review", **Oil Gas Science and Technology**, v. 56, n.3, pp.223-244, 2001.
- KO, D.; KIM, J. H.; KANG, S. W.; LEE, D. H.; WOND, J.; KANG Y. S.; "Propylene-induced plasticization in silver polymer electrolyte membranes", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.15, pp. 8–11, 2009.
- KONINGSVELD, R. AND L. A. KLEINTJENS, "Liquid-Liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Systems. X. Concentration Dependence of the Pair-Interaction Parameter in the System Cyclohexane-Polystyrene" "**Macromolecules**, v.4, n. 5, pp. 637-641, 1971.
- KOROS, W. J. *et al.*, "Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate", **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 14, n. 4, p. 687–702, 1976.

- KOROS, W. J.; CHERN, R. T. "Separation of gaseous mixtures using polymer membranes". In ROUSSEAU, R. W. **Handbook of Separation Process Technology**, New York, John Wiley & Sons, 1987.
- KOROS, W. J.; PAUL, D. R. "Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay". **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 14, n. 10, p. 1903–1907, 1976.
- KROL, J. J., BOERRIGTER, M., KOOPS, G. H., "Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments", **Journal of Membrane Science**, v. 184, n. 2, pp. 275-286, 2001,
- KRÜGER, K. M.; SADOWSKI, G. "Fickian and non-Fickian sorption kinetics of toluene in glassy polystyrene". **Macromolecules**, v. 38, n. 20, pp. 8408–8417, 2005
- LEE, J.H. *et al.* "A strong linear correlation between the surface charge density on Ag nanoparticles and the amount of propylene adsorbed", **Journal of Material Chemistry A**, v.2, pp. 6987, 2014,
- LEITÃO, D. M., **Solubilidade, Difusão e Permeabilidade de Hidrocarbonetos Gasosos em Membrana de Polietileno: Comportamento na Proximidade da Região de Condensação**", M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1967.
- LI, L., HU, J., Yang, W., ALIVISTOS, A.P., " Band Gap Variation of Size- and Shape-Controlled Colloidal CdSe Quantum Rods" **Nano Letters**, v.1, pp. 349-351, 2001.
- LOEB, S., SOURIRAJAN, S. "High-flow semipermeable membranes for separation of water from saline solutions", **Advances in Chemistry Series**, v. 38, pp. 117, 1962.
- LUNDBERG, J. L., WILK, M. B., HUYETT, M. J., "Estimation of diffusivities and solubilities from sorption studies", **Journal of Polymer Science**, v.57, pp. 275, 1962.

- MAGALHÃES, L. E. R, **Solubilidade e Difusão de Hidrocarbonetos Leves e Hélio em Polietileno**, M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1970
- MARTINEZ PRATA, D. *et al.* "Simultaneous robust data reconciliation and gross error detection through particle swarm optimization for an industrial polypropylene reactor". **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 17, p. 4943–4954, set. 2010.
- MATTEUCCI, S. *et al.*, "Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers" In: Yampolskii, Y. *et al.* **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**, 1ª Ed, Capítulo 1, Chichester, John Wiley & Sons, 2006.
- McBAIN, J. W., BARK, A.M." New Sorption Balance", **Journal of American Chemistry Society** v.48, pp. 690-695, 1926
- MEARS P. "The diffusion of gases through polyvinyl acetate" **Journal of American Chemical Soc.**, v. 76, p. 3415, 1954.
- MERKEL, T. C. *et al.* "Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane)". **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 38, n. 3, p. 415–434, 2000.
- MERKEL, T. C.; HE, Z.; MORISATO, A.; PINNAU, I. "Olefin/paraffin solubility in a solid polymer electrolyte membrane", **Chemical Communications**, v. 13, pp. 1596-1597, 2003.
- MIURA, K., *et al.*, "Solubility and Adsorption of High Pressure Carbon Dioxide to Poly(styrene)", **Fluid Phase Equilibria**, v.144, pp. 181-189, 1998.
- MUHS, M. A.; WEISS, F. T., "Determination of Equilibrium Constants of Silver-Olefin Complexes Using Gas Chromatography", **Journal of the American Chemical Society**, v. 84, pp. 4697, 1962.
- MULDER, J, **Basic Principles of Membrane Technology**, 2ª ed., Capítulo 1, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2000.

- NAYLOR, T.V., C. BOOTH, C. PRICE, "Permeation Properties, in Comprehensive Polymers Science—The Synthesis", **Reactions and Applications of Polymers**, v. 2, pp. 643-668, 1989.
- NGUYEN, X. Q. *et al.* "Methods for the Determination of Transport Parameters of Gases in Membranes", **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v.88, n. 24, pp. 3553- 3560, 1992
- NITSCHKE, V.; OHLROGGE, K.; STÜRKEN, K. "Separation of organic vapors by means of membranes", **Chemical Engineering and Technology**, v. 21, n. 12, p. 925–935, 1998.
- NOBLE, R. D. "Analysis of facilitated carrier membranes transport with fixed site", **Journal of Membrane Science**, v. 50, p. 207–214, 1990.
- NOBLE, R. D. "Facilitated transport membranes mechanism in fixed site carrier", **Journal of Membrane Science**, v. 60, p. 297–306, 1991.
- NOBLE, R. D. "Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes". **Journal of Membrane Science**, v. 75, n. 1-2, p. 121–129, 1992.
- O'BRIEN, K. C. *et al.* "A new technique for the measurement of multicomponent gas transport through polymeric films". **Journal of Membrane Science**, v. 29, n.3, p. 229–238, dez. 1986a.
- PARK, H.B.; LEE W.M."Polymeric Membrane Materials and Potential Use in Gas Separation". In NORMAN, N.L., ANTHONY, G.F., WISTON, W.S. & MATSUURA, T., **Advanced Membrane Technology And Applications**, New Jersey, John Wiley & Sons. p.633-669, 2008.
- PASTORIZA-SANTOS, I.; LIZ-MARZAN, L. M., "Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide", **Langmuir**, v.15, pp. 948-303, 1999.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B., "A new two constant equation of state", **Industrial & Engineering Chemistry, Fundamentals**, v. 15, n.1, 1976

- PINNAU, I., TOY, L. G. " Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation", **Journal of Membrane Science**, v. 184, pp. 39-48, 2001.
- PINNAU, I.; TOY, L. G.; CASILLAS, C. **Olefin Separation Membrane and Process**, US 5670051, 1997.
- PINTO, G.F., **Estudo da Permeação de Hidrocarbonetos Gasosos na Região de Condensação**, M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1968.
- PLOEHN, H.J., MONNIER, J.R., CHEN, X. **Systems and Methods for Measurement of Gas Permeation Through Polymer Films**, US Patent 8,424,367, April 23, 2013.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNEL, J. P., **The properties of gases and liquids**, 5<sup>a</sup> Ed, McGraw-Hill, New York, NY, 2001.
- POLLO L. D., **Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano**, D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2008.
- POLLO, L. D.; DUARTE, L. T.; ANACLETO, M.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. "Polymeric membranes containing silver salts for propylene/propane separation.", **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, pp. 307-3014, 2012.
- POZUN, Z.D., HENKELMAN, G., "A model to optimize the selectivity of gas separation in membranes", **Journal of Membrane Science**, v. 364, pp.9–16, 2010.
- POZUN, D.,K. *et al.* "Why Silver Nanoparticles Are Effective for Olefin/Paraffin Separations". **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, pp. 1811–1818, 2011.
- PRABHAKAR, R.S., MERKEL, T.C. FREEMAN, B.D., IMIZU, T.; HIGUCHI, A., "Sorption and Transport properties of propane and perfluoropropane in poly(dimethylsiloxane) and poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)", **Macromolecules**, v. 38, pp. 1899, 2005.

- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E. G., **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**, 3<sup>a</sup> Ed, Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall, 1999 .
- PYE, D. G., HOEHN, H. H., PANAR, M. "Measurement of Gas Permeability of Polymers. II. Apparatus for Determination of Mixed Gases and Vapors", **Journal of Applied Polymer Science**, v.20, pp. 287, 1976b.
- PYE, D. G., HOEHN, H. H., PANAR, M., "Measurement of Gas Permeability of Polymers. I. Permeabilities in Constant Volume/Variable Pressure Apparatus", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 20, pp. 1921, 1976a.
- RAHARJO, R. D.; FREEMAN, B. D.; SANDERS, E. S. "Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> sorption and dilation in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)". **Polymer**, v. 48, n. 20, pp. 6097–6114, 2007.
- REID, C.E. AND BRETON, E.J., "Water and ion flow across cellulosic membranes", **Journal of Applied Polymer Science**, v.1, pp. 133, 1959
- REZENDE, C. G. F., BORGES, C. P.; HABERT, A. C., "Sorption of propylene and propane in polyurethane membranes containing silver nanoparticles". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 4, pp. 42916, 2015.
- RIBEIRO JR., C. P.; FREEMAN, B. D. Carbon dioxide/ethane mixed-gas sorption and dilation in a cross-linked poly(ethylene oxide) copolymer. **Polymer**, v. 51, n. 5, pp. 1156–1168, 2010.
- RICHARDS, E., "Design of an Apparatus to Measure gas solubilities in Polymers", M.Sc., University of Toronto, Canada, 2001.
- RID, R.; PRAUSNITZ, J.; SHERVUD, T. **Handbook of Properties of Gases and Liquids**. 5 ed. United States, Mc Graw-Hill, 2001.
- RUFF, W. A *et al.* "Vapor-Liquid Equilibria from Perturbation Gas Chromatography: Application to the Polybutadiene/Benzene/Cyclohexane Ternary System" **AIChE Journal**, v. 32, pp. 1954-1962, 1986.

- RUTHERFORD, S. W.; DO, D. D. "Review of Time Lag Permeation Technique as a Method for Characterisation of Porous Media and Membranes" **Adsorption**, v. 3, pp. 383-312, 1997.
- SADRZADEH, M.; SHAHIDI, K.; MOHAMMADI, T. Synthesis and Gas Permeation Properties of a Single Layer PDMS Membrane", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, pp. 33–48, 2010.
- SAKAKI, S., "Electronic Structures of Organo-Transition-Metal Complexes", **Theoretica Chimica acta**. v. 30, n.2, pp 159-167, June 1973.
- SANDERS, E. S. *et al.* "Pure and mixed gas sorption of carbon dioxide and ethylene in poly(methyl methacrylate)", **Journal of Membrane Science**, v.18, pp. 53-74, 1984.
- SANDERS, E.; KOROS, W. "Mixed gas sorption in glassy polymers: equipment design considerations and preliminary results", **Journal of Membrane Science**, v. 13, pp. 161-174, 1983.
- SANTOS, M. L., **Permeação Hidrocarbonetos Gasosos Através de Membrana de Polietileno**, M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Junho 1966.
- SAUDT-BICKEL,C.; KOROS, W.J."Olefin/paraffin Gas Separation With 6FDA-Based Polyimide Membranes", **Journal of Membrane Science**, v.107, pp.205-214, 2000.
- SCHLOTTER, N. E.; FURLAN, P. Y. "A review of small molecule diffusion in polyolefins". **Polymer**, v. 33, pp. 3323-3342, 1992.
- SEKHON S.S. *et al.*, " Solid Polymer Eletrolyte Based on Polyethylene Oxide-Silver Thiocyanate", **Solid State Ionics**, v.80, pp. 37-44, 1995.
- SHI, Y., BURNS, C. M., FENG, X. "Poly(dimethyl siloxane) thin film composite membranes for propylene separation from nitrogen", **Journal of Membrane Science**, v. 282, pp. 115-123, 2006.

- SHUJAHADEEN, B. A.; ZUL, H. Z. A.; KADIR, M. F. Z. "Innovative method to avoid the reduction of silver ions to silver nanoparticles  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  in silver ion conducting based polymer electrolytes", **Physica Scripta**, v. 90, n. 3, pp 035808, 2015.
- SONG, D.; KANG, Y. S.; KANG, S. W. "Highly permeable and stabilized olefin transport membranes based on a poly(ethylene oxide) matrix and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ", **Journal of Membrane Science**, v. 474, pp. 273-276, 2015.
- SRIDHAR, S., KHAN, A. A. "Simulation Studies for the Separation of Propylene and Propane by Ethylcellulose Membrane", **Journal of Membrane Science**, v. 159, pp. 209- 219, 1999.
- STANNETT, V. "The transport of gases in synthetic polymeric membranes. An historic perspective". **Journal of Membrane Science**, v. 3, pp. 97–115, 1978.
- STANNETT, V., "Simple Gases". In: CRANK, J, PARK, G.S., **Diffusion in Polymer**, 1<sup>st</sup>ed, Chapter 2, NY, Academic Press, , 1968.
- STAUDT-BICKEL, C.; KOROS, W. J. " Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes", **Journal of Membrane Science**, v.170, pp. 205-214, 2000.
- STERN, S. A., MAUZE, G. R., FRISCH, H. L. "Test of a Free Volume Model of Gas Permeation Through Polymer Membranes. I. Pure  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , and  $\text{C}_3\text{H}_8$  in Polyethylene", **J. Polym. SciL Polym. Phys. Ed.**, v.21, n.467, pp. 1275, 1983.
- STERN, S. A; SHAH, V. M.; HARDY, B. J. "Structure-permeability relationships in silicone polymers", **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 25, n. 6, p. 1263–1298, 1987.
- STRATHMANN, H. "Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities". **AIChE Journal**, v. 47, n. 5, p. 1077–1087, 2001.
- SUTHANTHIRARAJ, S. A., KUMAR, R., PAUL, B. J. "FT-IR spectroscopic investigation of ionic interactions in PPG 4000:  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  polymer electrolyte",

- Spectrochimica Acta Part A Mol Biomol Spectrosc.**, v.71, pp. 2012-2015, 2009.
- TAKAGI, S, T. KIMURA, *Makromol. Chem.*,v. 179, pp. 557. 1978,
- TAVEIRA, P.; MENDES, A.; COSTA, C. "On the determination of diffusivity and sorption coefficients using different time-lag models", **Journal of Membrane Science**, v. 221, n. 1-2, pp. 123–133, 2003.
- THURY, P. O. **Separação da Mistura Propano- Propeno por Permeação através de Membranas de Polietileno**, M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1970.
- TOI, K., "Diffusion and sorption of gases in poly(ethylene terephthalate)", **Journal of Polymer Science: part B Polymer Physics**, v. 11, n.9, pp. 1829-1839, 1973.
- van AMERONGEN G.J., "The Permeability of Different Rubbers to Gases and Its Relation to Diffusivity and Solubility", **Journal of Applied Physics**, v. 17, pp. 972, 1946.
- van AMERONGEN, G.J., "Influence of Structure of Elastomers on their Permeability to Gases", **Journal of Applied Polymer Science**, v.5, pp. 307, 1950.
- VIETH, W. R., EILENBERG, J. A., "Gas Transport in Glassy polymers" **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, pp. 945-954, 1972.
- VIETH, W. R., TAM, P. M., MICHAELS, A. S.," Dual sorption mechanisms in glassy polystyrene", **Journal of Colloid and Interface Science.**, v. 22, pp. 360-370, 1966.
- VIETH, W.R., SLADEK, K.J., “ A Model for Diffusion in a Glassy Polymer”, **Journal of Colloid Science**, v. 20, pp 1014-1033, 1965.
- VISSER, T.; WESSLING, M. J." Auto and mutual plasticization in single and mixed gas C3 transport through Matrimid-based hollow fiber membranes" **Journal of Membrane Science**, v. 312, n. 1-2, pp. 84-96, 2008.

- VRENTAS, J. S.; DUDA, J. L.; LING, H. C. "Free-volume theories for self-diffusion in polymer–solvent systems. I. Conceptual differences in theories". **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 23, n. 2, p. 275–288, 1985.
- WANG, N.H., TAKISHIMA, S., MATSUOKA, H., "Measurement and Correlation of Solubility of a High Pressure Gas in a Polymer by Piezoelectric Quartz Sorption-CO<sub>2</sub> + PVAc and CO<sub>2</sub> + PBMA Systems.", **Int. Chem. Eng.**,v. 34, pp. 255-262, 1994.
- WONG H, CAMPBELL S AND BHETHANABOTLA V., "Sorption of benzene, toluene and chloroform by poly(styrene) at 298.15 K and 323.15 K using a quartz crystal balance". **Fluid Phase Equil**, v. 139, pp. 371–389, 1997.
- YEO, S., LEE, H., JEONG, S., "Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect", **Journal of Material Science**, v.38, pp. 2143-2147, 2003
- YOSHIMIZU, H. *et al.* "Temperature dependence of the mean size of polyphenyleneoxide microvoids, as studied by Xe sorption and <sup>129</sup>Xe NMR chemical shift analyses". **Polymer Journal**, v. 44, n. 8, p. 821–826, 2012.
- ZHANG, J., CHEN, P., SUN, C., HU, X., "Sonochemical synthesis of colloidal silver catalysts for reduction of complexing silver in DTR system", **Appl. Catal. A**, v. 266, pp. 49-54, 2004.
- ZHANG, W., QIAO, X., CHEN, J., WANG, H., "Preparation of silver nanoparticles in water-in-oil AOT reverse micelles" **Journal of Colloid and Interface**, v. 302, pp. 370–373, 2006.
- ZHANG, Z.; ZHAO, B.; HU, L. "PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes", **Journal of Solid State Chemistry**, v. 121, pp. 105- 110, 1996.
- ZOU, J.; HUANG, J.; HO, W. S. W. "Facilitated Transport Membranes for Environmental, Energy, and Biochemical Applications". IN: Li N. N., Fane A. G., Ho W. S. W., Matsuura T., **Advanced Membrane Technology and Applications**, Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, p. 719–754, 2008.

# ANEXO A

Este anexo mostra todos os passos para a dedução da equação do modelo de sorção-difusão.

Primeiramente, considera-se que o gás em contato com a membrana está em equilíbrio com a membrana. O potencial químico da espécie permeante  $i$  na fase gás e na fase membrana podem ser igualados tanto do lado da alimentação quanto do lado do permeado (Eq A.1)

$$\mu_i = \mu_{i(m)} \quad \text{A.1}$$

Escrevendo esta equação para a fase gás e para a fase membrana (fase incompressível) têm-se respectivamente as Eq. A.2 e A.3:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_{i_{sat}}} \quad \text{para a fase gás} \quad \text{A.2}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_{i_{sat}}) \quad \text{para a fase membrana} \quad \text{A.3}$$

onde  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura do sistema,  $n_i$  é a fração molar do componente  $i$  (mol/mol),  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade, e  $v_i$  é o volume molar do componente  $i$ ,  $P_{i_{sat}}$  é a pressão de vapor do componente  $i$ . Rearranjando tem-se:

$$n_{i(m)} = \frac{\gamma_i^G n_i}{\gamma_{i(m)}} \frac{p}{p_{i_{sat}}} \quad \text{A.4}$$

O termo  $n_i p$  é a pressão parcial do componente  $i$  na alimentação,  $p_i$ . Então a equação acima simplifica-se em:

$$c_{i(m)} = m_i \rho_m \frac{\gamma_i^G p_i}{\gamma_{i(m)} p_{i_{sat}}} \quad \text{A.5}$$

Onde  $c_{i(m)}$  é a concentração g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_m$  é a densidade molar e  $m_i$  é a massa molecular do componente  $i$  (g/mol) pode-se então definir o coeficiente de sorção da fase gasosa como:

$$S_i = m_i \rho_m \frac{\gamma_i^G}{\gamma_{i(m)} p_{i,sat}} \quad \text{A.6}$$

Onde  $S_i$  é o coeficiente de sorção do componente  $i$ ,  $\gamma_i^{(G)}$  é o coeficiente de atividade da fase gasosa,  $\gamma_{i(m)}$  é o coeficiente de atividade na fase membrana,  $p_{i,sat}$  é a pressão de saturação. Como o equacionamento inicial foi aplicado ao gases ideais, a concentração do componente  $i$  na interface da membrana do lado da alimentação pode ser escrita pela lei de Henry, Eq. 2.4

$$c_{i_o(m)} = k_i^G p_{i_o} \quad \text{A.7 ou Eq. 2.4}$$

O mesmo raciocínio deve ser empregado para o lado do permeado ( $l$ )

$$c_{i_l(m)} = k_i^G p_{i_l} \quad \text{A.8}$$

onde  $c_{i_l(m)}$  é a concentração do componente  $i$  na fase membrana no lado do permeado.

Combinado das equações A.7 e A.8 com a lei de Fick (Eq 2.5) têm-se a expressão de fluxo, dado pela Eq. 2.7.

$$J_i = \frac{D_i k_{Di}^G (p_{i_o} - p_{i_l})}{l} \quad \text{Eq. 2.7.}$$

Em que o produto  $D_i k_{Di}$  define a permeabilidade,  $P_i$ :

$$J_i = \frac{P_i^G (p_{i_o} - p_{i_l})}{l}$$

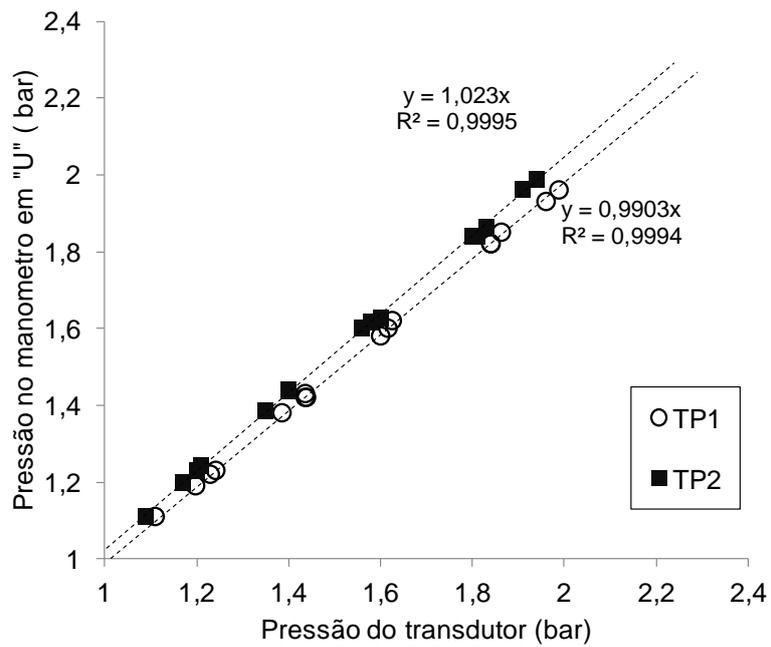
ou

Eq. 2.8

$$P_i^G = \frac{J_i}{(p_{i_o} - p_{i_l})/l}$$

# ANEXO B

Curva de calibração dos transdutores de pressão 1 e 2 utilizados na célula de sorção projetada (Capítulo 3)



## ANEXO C

A fugacidade dos gases propeno e propano puros e em mistura foram obtidos a partir da equação de Peng Robinson (Eq C.1) (PENG & ROBINSON, 1976)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad \text{C.1}$$

onde  $p$  é a pressão do componente,  $T$  é a temperatura absoluta,  $v$  é o volume molar do gás,  $a$  e  $b$  são os parâmetros do modelo, dados pela Eq. C.2 e C.3.

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{C.2}$$

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_R\omega) \quad \text{C.3}$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad \text{C.4}$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad \text{C.5}$$

$$\alpha(T_R\omega) = [1 + \kappa(1 - T_R^{1/2})]^2 \quad \text{C.6}$$

onde  $T_c$  é a temperatura crítica,  $P_c$  é a pressão crítica,  $\omega$  é o fator acêntrico,  $T_R$  é a temperatura reduzida.  $T_c$  e  $P_c$  foram obtidos de POLING e colaboradores (2001).

Para mistura de gases,  $a$  e  $b$  dependem da composição dos gases, como mostram as Eq. C.7 e C.9.

Regra de mistura:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{C.7}$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad \text{C.8}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \text{C.9}$$

onde  $x_i$  é a composição molar do componente  $i$  na mistura,  $\delta_{ij}$  é o parâmetro de interação binário,

Para gases puros, calculou-se a fugacidade a partir da eq. C.10.

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{z + (1 + \sqrt{2})B}{z + (1 - \sqrt{2})B}\right) \quad \text{C.10}$$

onde  $f$  é a fugacidade do componente puro,  $A$  e  $B$  são os parâmetros da equação, escrito pelas Eq C.11 e A.12 respectivamente, e  $z$  é o fator de compressibilidade, dado pela Eq. C.13.

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} \quad \text{C.11}$$

$$B = \frac{bp}{R T} \quad \text{C.12}$$

$$z = \frac{pv}{RT} \quad \text{C.13}$$

Para mistura de gases, a fugacidade foi calculada pela Eq C.14.

$$\ln\left(\frac{f_k}{y_k p}\right) = \frac{b_k}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2 \sum_i y_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln\left(\frac{z + (1 + \sqrt{2})B}{z + (1 - \sqrt{2})B}\right) \quad \text{C.14}$$