



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA
SEPARAÇÃO DE O₂/N₂

Sandro Eugênio da Silva

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.

Orientador(es): Cristiano Piacsek Borges
Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA
SEPARAÇÃO DE O₂/N₂

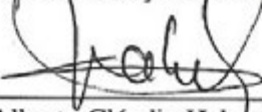
Sandro Eugênio da Silva

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

Examinada por:


Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.


Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.


Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.


Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.


Prof. Bluma Guenther Soares, D.Sc.


Prof. Márcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

Silva, Sandro Eugênio da

Desenvolvimento de Membranas de Matriz Mista para Separação de O₂/N₂ / Sandro Eugênio da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

IX, 167 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Helen Conceição Ferraz

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

Referências Bibliográficas: p. 120-137.

1. Membranas de matriz mista. 2. Zeólitas. 3. Separação de O₂/N₂. I. Borges, Cristiano Piacsek. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que deram tanto o apoio profissional quanto moral para a realização deste trabalho. Em especial:

- Minha maravilhosa família, em nome dos meus pais, Tony e Cida, e meus irmãos, André e Michelle, pelo grande amor e incentivo incondicionais.

- Aos meus orientadores, Prof. Cristiano Piacsek Borges por ser um profissional excepcional e a Prof^a. Helen pela dedicação, paciência e confiança a este trabalho.

- Aos professores Cláudio Alberto Habert, Frederico Wanderley Tavares, Bluma Guenther Soares e Márcio Luis Lyra Paredes por aceitarem o convite de avaliar este trabalho.

- Ao Professor Xianshe Feng que me orientou durante meu doutorado sanduíche na *University of Waterloo* no Canadá através no programa de doutorado sanduíche da CAPES.

- Aos meus alunos de iniciação científica Bruno e Adriano que auxiliaram durante algumas etapas do desenvolvimento da tese.

- Aos grandes profissionais do PAM, Bob, Cristina, Beth e a Mariana Paixão. Além do Flávio do Instituto de Física/UFRJ, pela construção dos sistemas de permeação de gases.

- Aos grandes amigos do PEQ/COPPE e do PAM.

- Aos meus grandes amigos da vida.

Por fim, um agradecimento eterno a Deus.

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

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA
SEPARAÇÃO DE O₂/N₂

Sandro Eugênio da Silva

Fevereiro/2016

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges
Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

A produção de O₂ enriquecido e/ou purificado está intimamente ligada a aspectos energéticos e ambientais. Logo, uma das alternativas de tecnologia para reduzir os custos de produção de O₂ são os processos de separação de gases por membranas, mas para competir com as tecnologias convencionais de separação, o desenvolvimento de novos materiais seletivos ao O₂ deve ser investigado, sendo que uma das alternativas são as membranas de matriz mista (MMM). Neste sentido, os objetivos deste trabalho são o desenvolvimento de metodologias para confecção de MMMs de poliuretano e zeólitas do tipo 4A e 5A, além das caracterizações morfológicas, estruturais, térmicas e de propriedade de transporte para a separação de O₂/N₂. Dentre as metodologias desenvolvidas, a MT1 através da MMM PU+Z5A15% proporcionou um aumento de 140% na seletividade ao O₂. Além disso, avaliou-se as condições de preparo de membranas em fibra oca anisotrópica composta com pele seletiva interna cuja melhor morfologia foi obtida na condição de fiação - DEB (distância extrusora banho) de 5 cm e pressão de solução da pele de 1,0 bar. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a tecnologia é promissora para melhorar a eficiência de separação O₂/N₂.

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

DEVELOPMENT OF MIXED MATRIX MEMBRANES FOR O₂/N₂ SEPARATION

Sandro Eugênio da Silva

February/2016

Advisors: Cristiano Piacsek Borges
Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

The production of enriched and/or purified O₂ is closely linked to energy and environmental aspects. So, one of technology alternatives to reduce O₂ production cost are membranes for gas separation. But, to compete with conventional separation technologies, the development of new materials have been investigated such as mixed matrix membranes (MMM). In this context, the objectives of this work are the development of MMM preparation methodologies using polyurethane (PU) and zeolites 4A e 5A, further on morphological, structural, thermal and transport properties characterizations of MMM for O₂/N₂ separation. Among developed methodologies, MT1 provided an increase of 140% in selectivity of O₂/N₂ through MMM PU+Z5A15%. Furthermore, hollow fiber membranes with inside selective layer were produced which better morphology was obtained by spinning condition at GAP of 5 cm and selective solution pressure of 1,0 bar. Therefore, the results provided in this work show that the technology is promising to improve the efficiency of O₂/N₂ separation.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE SEPARAÇÃO O ₂ /N ₂	7
2.2 FUNDAMENTOS DA SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS	9
2.2.1 História.....	9
2.2.2 Processos de Separação por Membranas.....	10
2.2.2.1 Sorção.....	15
2.2.2.2 Difusão.....	17
2.3 SEPARAÇÃO O ₂ /N ₂ POR MEMBRANAS.....	17
2.4 MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA (MMMs).....	22
2.4.1 Definições.....	22
2.4.2 Preparação das MMMs.....	25
2.4.2.1 Mistura na Solução Polimérica.....	25
2.4.2.2 Polimerização in situ.....	26
2.4.2.3 Método Sol-gel.....	26
2.4.3 Parâmetros Analisados no Desempenho das MMMs.....	26
2.4.3.1 Combinação Adequada entre Polímero-Partícula Inorgânica.....	27
2.4.3.2 Tamanho da Partícula.....	28
2.4.3.3 Dispersão das Partículas na matriz polimérica.....	28
2.4.3.4 Morfologia da Interface.....	29
2.4.3.5 Otimização da Morfologia na Interface – Espaços na Interface.....	32
2.4.3.6 Bloqueio dos Poros e Enrijecimento das Cadeias Poliméricas.....	34
2.4.4 MMMs de Fibra Oca Anisotrópicas Compostas.....	35
2.4.5 Propriedades de Transporte de MMMs.....	37
2.4.6 Mecanismos de Transporte de Gases nas MMMs.....	38
2.4.6.1 Modelo de Maxwell.....	38
2.4.6.2 Mecanismo do Aumento de Volume Livre.....	39
2.4.6.3 Mecanismo do Aumento da Solubilidade.....	40
2.5 PARTÍCULAS INÓRGANICAS ESTUDADAS PARA MMMs.....	41
2.5.1 Zeólitas.....	41
2.5.1.1 MMMs com Zeólitas para Separação de Gases.....	43
2.6 POLÍMEROS ESTUDADOS NESTE TRABALHO.....	48
2.6.1 Poliuretano (PU).....	48
2.6.2 Poli(dimetil siloxano) (PDMS).....	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A E 5A COMERCIAIS.....	51
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para Z4A e Z5A.....	51
3.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Z4A e Z5A.....	51
3.1.3 Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS) para Z4A e Z5A.....	51
3.1.4 Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para Z4A e Z5A.....	52

3.1.5 Difração de Raio X (DRX) para Z4A e Z5A	52
3.1.6 Temperatura Programada de Dessorção (TPD) de N ₂ e O ₂ nas Z4A e Z5A	52
3.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTA EM FIBRA OCA COM PELE SELETIVA INTERNA	53
3.2.1 Materiais para a Síntese de Membranas em Fibra Oca	53
3.2.2 Preparo das Membranas Anisotrópicas Composta em Fibra Oca de Pele Seletiva Interna	53
3.2.4 Confecção do Módulo de Fibra Oca das Membranas Anisotrópicas Composta com Pele Seletiva Interna.....	55
3.2.5 Recobrimento das Membranas Anisotrópicas Composta em Fibra Oca com Solução de PDMS	55
3.2.6 Caracterização das Propriedades de Transporte do Módulo de Fibra Oca das Membranas Anisotrópicas Composta com Pele Seletiva Interna.....	56
3.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS MMMs DE PU COM Z4A E Z5A	57
3.3.1 Materiais para a Síntese das MMMs Planas	57
3.3.2 Síntese das MMMs Planas	58
3.3.2.1 Metodologia 1 – MT1	58
3.3.2.2 Metodologia 2 – MT2	59
3.3.2.3 Metodologia 3 – MT3	60
3.3.2.4 Metodologia 4 – MT4	61
3.3.2.5 Metodologia 5 – MT5	61
3.4 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DAS MMMs PLANAS	62
3.4.1 Sistema de Permeação de Gases com Transdutor de Pressão (TP).....	62
3.4.1.1 Determinação da Permeabilidade e Seletividade	64
3.4.1.2 Determinação da Curva de Calibração.....	66
3.4.1.3 Determinação do Volume do Sistema (V _s)	66
3.4.2 Sistema de Permeação de Gases com Bolhometro.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 INTRODUÇÃO.....	69
4.2 PARTE 1: CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A E 5A	69
4.2.1 MEV das zeólitas 4A e 5A	69
4.2.2 EDS das zeólitas 4A e 5A	70
4.2.3 Distribuição de tamanho de partículas das zeólitas 4A e 5A	71
4.2.4 FTIR das zeólitas 4A e 5A	72
4.2.5 DRX das zeólitas 4A e 5A	73
4.2.6 TPD de N ₂ e O ₂ da zeólita 4A	74
4.3 PARTE 2: CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE FIBRA OCA ANISOTRÓPICAS COMPOSTA COM PELE SELETIVA INTERNA	76
4.3.1 Caracterização Morfológica - MEV	76
4.3.2 Caracterização das Propriedades de Transporte das Fibras Ocas Anisotrópicas Composta de Pele Seletiva Interna.....	83
4.4 PARTE 3: CARACTERIZAÇÃO DAS MMMs COM ZEÓLITAS 4A E 5A	85
4.4.1 Metodologia 1 (MT1).....	86
4.4.2 Metodologia 2 (MT2).....	94
4.4.3 Metodologia 3 (MT3).....	100
4.4.4 Metodologia 4 (MT4).....	105

4.4.5 Metodologia 5 (MT5).....	108
4.4.6 Desempenho das MMMs produzidas neste trabalho.....	112
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	117
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
ANEXO A	138
A.1 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MMMs COM NANOPARTÍCULAS DE COBALTO (NpCo)	138
A.1.1 Introdução as MMMs com Nanopartículas Metálicas.....	138
A.2.1 Materiais e Métodos	140
A.2.1.1 Materiais para a Síntese de Membranas Matriz Mista com Co	140
A.2.1.2 Síntese de MMMs com Co	141
A.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	142
A.2.1.4 Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	142
A.2.1.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	142
A.2.1.6 Análise de Termodesorção (TD).....	143
A.3.1 Resultados e discussões.....	143
A.3.1.1 MEV das MMMs com NpCo	143
A.3.1.2 DMA das MMMs com NpCo.....	144
A.3.1.3 FTIR das MMMs com NpCo	146
A.3.1.4 Propriedades de Transporte das MMMs com NpCo	148
A.3.1.5 Termodesorção da NpCo em O ₂	149
A.4.1 Referências Bibliográficas	150
ANEXO B.....	152
B.1 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS SIMULADOS DE PERMEADORES DE GASES NOS MÓDULOS EM FIBRA OCA DE PDMS PARA SEPARAÇÃO DE O₂ .	152
B.1.1 Introdução aos Permeadores de Gases.....	152
B.1.1.1 Configuração dos Permeadores de Gases	152
B.1.1.1.1 Colunas Contínuas de Membranas (CMC).....	154
B.1.1.1.2 Desenvolvimento do Modelo Plug-flow para CMC	155
B.2.1 Metodologia Experimental	157
B.2.1.1 Montagem, Caracterização e Simulação dos Módulos de Fibra Oca de PDMS...	157
B.2.1.1.1 Montagem dos Módulos de Fibra Oca de PDMS	157
B.2.1.1.2 Caracterização das Propriedades de Transporte dos Módulos de Fibra Oca de PDMS	158
B.2.1.1.3 Configuração do Permeador de Gases em Simulação dos Dados	159
B.3.1 Resultados e Discussões	160
B.3.1.1 Caracterização e Análise de Dados dos Módulos de Fibra Oca de PDMS.....	160
B.3.1.1.1 Caracterização das propriedades de transporte dos módulos em fibra oca de PDMS	161
B.3.1.1.2 Comparação dos dados experimentais e simulados na configuração de permeadores simples (SSP) para separação de O ₂	162
B.4.1 Conclusões.....	166
B.5.1 Referências Bibliográficas.....	166

1.INTRODUÇÃO

O oxigênio é utilizado em vários processos da indústria química, petroquímica e metalúrgica como na combustão do gás natural, na liquefação e gaseificação do carvão, na produção de peróxidos, tratamento de efluentes, na soldagem, produção de vidro, indústria de celulose, processos fermentativos e em aplicações médicas (FIGOLI *et al.*, 2000).

Uma das grandes aplicações de oxigênio enriquecido e purificado é nas indústrias de geração de energia através do processo de combustão, pois possibilita a geração de CO₂ mais purificado, o que facilita o descarte. Por exemplo, com a utilização de oxigênio purificado, as tecnologias de remoção de CO₂ já disponíveis permitirão o seu descarte em reservatórios subterrâneos *onshore* ou *offshore* (SUNDKVIST, 2001). No processo de combustão, o gás nitrogênio, que representa 79% do ar atmosférico dificulta a combustão, levando à formação de monóxido de carbono (CO) e de óxidos de nitrogênio (NO_x), gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa e também da formação de chuva ácida. Desta forma, quanto maior a pureza do gás oxigênio utilizado na combustão, mais benefícios são obtidos nos setores econômico e ambiental, visto que diminui drasticamente a formação de gases poluentes e aumenta a pureza do gás carbônico que pode ser armazenado sem ser submetido a operações de separação adicionais.

Na Figura 1.1, observa-se diferentes possibilidades para a geração de energia que utilizam oxigênio e geram CO₂. Nos processos pré-combustão e processos industriais é utilizado o ar enriquecido com oxigênio. Nos processos *oxyfuel* é utilizado oxigênio puro, possibilitando uma maior eficiência da remoção de CO₂. Já nos processos pós-combustão há a necessidade de se desenvolver outras técnicas de remoção do CO₂ que podem deixar estes processos muito onerosos.

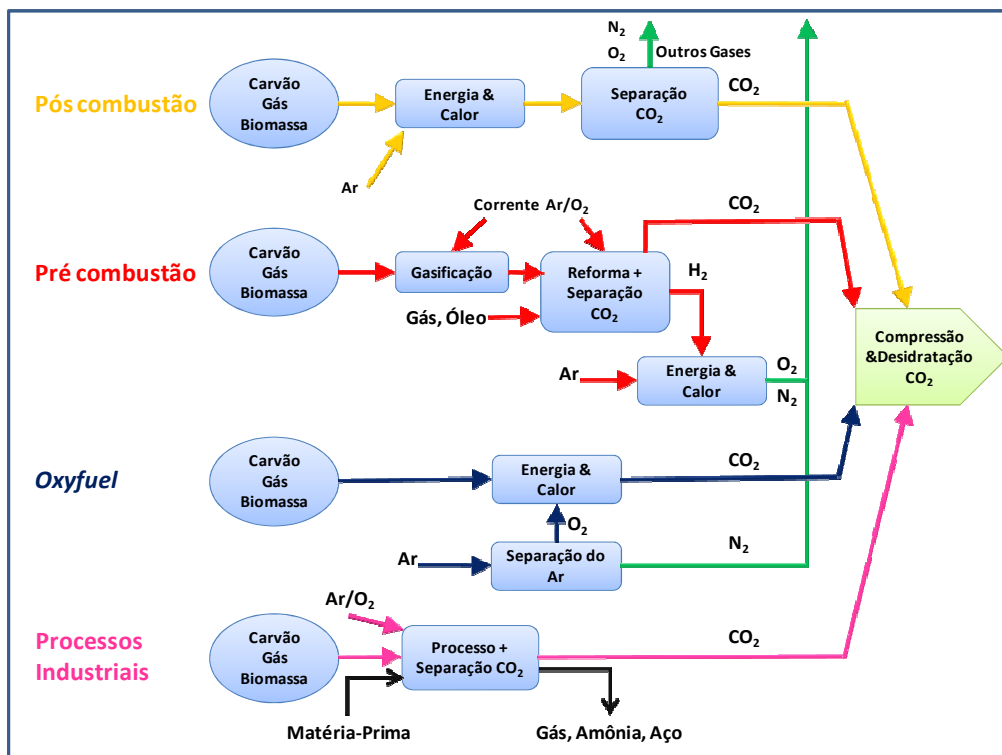


Figura 1.1 Diagrama representando os principais processos de geração de energia com a utilização de O₂ e remoção de CO₂ (adaptado de MOURE, 2006).

Dentre os processos de geração de energia, o *oxyfuel* é uma das mais promissoras alternativas para reduzir a emissão de carbono. O conceito de reduzir a quantidade de poluentes gerados, ao invés de tratá-los posteriormente, confere a este processo um caráter de maior sustentabilidade, um objetivo intensamente buscado e necessário em todos os processos industriais. Este processo promove a separação/remoção de nitrogênio presente no ar atmosférico, resultando na diminuição da formação de NO_x e também à obtenção de uma corrente de oxigênio mais puro, proporcionando o aumento da combustão completa através da geração de correntes de CO₂ e H₂O que seriam desidratados e comprimidos (SANDERS *et al.*, 2013). As características de desempenho das técnicas de geração de energia reduzindo as emissões de poluentes, com concomitante remoção de CO₂ estão representadas na Tabela 1.1.

Os processos comerciais de separação do ar atmosférico para a produção de O₂ puro são a destilação criogênica (>99% pureza, 100-300 ton./dia) e os métodos de adsorção (cerca de 95% pureza, 20-100 ton./dia), como o PSA (*Pressure-Swing Adsorption*), que demandam de 200 a 300 kWh/ton. de O₂ produzido (BELLAISSAOUI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2013; SUNDKVIST, 2001). Além disso, segundo o relatório

emitido pelo departamento de energia dos Estados Unidos (U.S. DOE, 2005), o compressor nestes processos criogênicos consome cerca de 91% de toda energia do processo e que tecnologias alternativas como as membranas pode reduzir o consumo de energia global em torno de 50%, sendo na ordem de 23 TBtu/ano.

Por consequência, estes processos oneram substancialmente a produção de oxigênio através do elevado consumo de energia, que representa aproximadamente 50% do custo total de produção (SUNDKVIST, 2001), haja vista que o processamento envolve o emprego de compressores, bombas e outros equipamentos de elevado consumo energético. Mesmo assim, estes processos tradicionais de separação de O₂/N₂ têm permanecido como tecnologias dominantes devido a sua eficácia de separação e confiabilidade.

Tabela 1.1: Desempenho das técnicas de geração de energia na redução de poluentes.

Tecnologia	Captura de CO₂	Nível de NOx
Pós-combustão	85 – 95%	25 ppm (gás de combustão)
Pré-combustão	85 – 95%	> 25 ppm (combustão de H ₂)
<i>Oxyfuel</i> proveniente de separação criogênica do ar	100%	< 1 ppm

Fonte: *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, October 26, 2001.

Neste contexto, métodos alternativos para a produção de oxigênio têm sido intensamente investigados. O interesse pelo assunto pode ser avaliado através de, aproximadamente, 430 patentes depositadas nos Estados Unidos, apenas na década de 90, relacionadas ao fracionamento do ar. Destas, 60% se relacionam a processos não criogênicos, que representam menores custos operacionais e de infraestrutura (CASTLE *et al.*, 2002). Desta forma, o desenvolvimento de um processo alternativo para separar o oxigênio proveniente do ar atmosférico é uma área de pesquisa estratégica, considerando o tamanho do mercado e a versatilidade do produto (BAKER, 2002).

Os processos de separação por membranas (PSM) se mostram como uma alternativa atrativa, com intensas atividades de pesquisa sendo realizadas nesta área. A tecnologia de separação por membranas é atualmente uma das mais visadas em se tratando de processos mais sustentáveis, uma vez que o fracionamento pode ocorrer

com elevada eficiência de separação e energia, atrelada a descartes mínimos. Outras vantagens dos PSM são: custos operacionais mais baixos e menores consumos de energia, pois a maioria dos processos de separação ocorre sem mudança de fase, condições brandas de pressão e temperatura, assim como simplicidade de operação e escalonamento.

Baseado nas propriedades das membranas existentes e nas perspectivas de crescimento do mercado, BAKER (2002) traçou um panorama para o uso de membranas em processos de separação de gases, como mostrado na Figura 1.2. Segundo o autor, o mercado de membranas para separação de gases movimentava cerca de 150 milhões de dólares por ano e estima-se para 2020 um crescimento de 760 milhões de dólares. No entanto, o uso de membranas convencionais para separação de gases depara-se com o desempenho limitado das mesmas em termos de permeabilidade e seletividade.

Em particular, para a separação de O_2/N_2 pode-se observar na Figura 1.2 que ainda não houve um crescimento significativo de seu mercado em relação à separação de outros gases, devido a este fator limitante de permeabilidade e seletividade dos materiais poliméricos convencionais que economicamente não é capaz de purificar O_2 (acima de 95%) em produção de larga escala. Por outro lado, as membranas para enriquecimento de O_2 entre 25-40% e produção de 10-25 ton./dia tem sido mostrado atrativo e competitivo, segundo BELLAISSAOUI *et al.* (2014).

Para BAKER e LOW (2014), a purificação de O_2 por membranas é mais difícil porque o nitrogênio sempre vai ser permeado com oxigênio. Por isso, o processo em múltiplos estágios poderia ser usado para produzir oxigênio com alta concentração, mas o custo dos equipamentos de compressão e vácuo faz com que o processo seja inviável. No entanto, da mesma forma que dito por BELLAISSAOUI *et al.* (2014), o mercado para alguns processos de combustão com oxigênio enriquecido entre 25-40% em um único estágio de processo de separação pode ser feito, haja vista que o combustível que é preservado já seria o suficiente para cobrir os custos do processo. Para isso, módulos de membranas de baixo custo e com elevada permeação são necessários. Ou seja, membranas com alta seletividade não precisam ser requeridas, isto é, membranas com seletividade entre 2,5-3,5 podem ser usadas, mas para serem comercialmente viáveis nesta aplicação a permeabilidade deverá ser maior que 500 barrer. Assim sendo,

identifica-se claramente a necessidade do desenvolvimento de membranas para que sejam competitivas com as tecnologias convencionais.

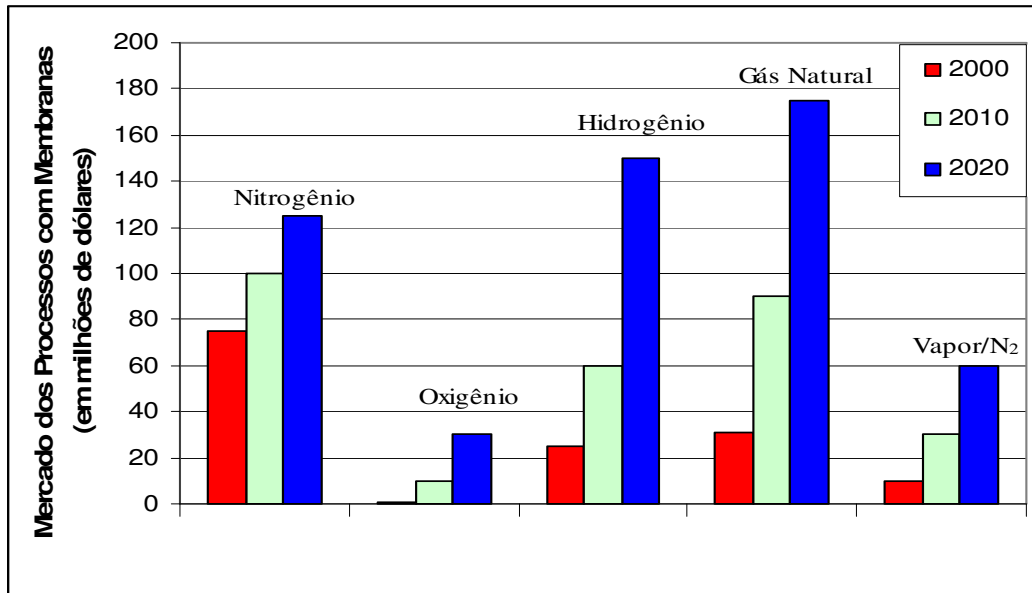


Figura 1.2 Perspectivas futuras para o mercado de membranas no campo da separação de gases (BAKER, 2002).

Com base neste cenário, novas pesquisas estão sendo realizadas para aperfeiçoar as membranas poliméricas. Dentre estas pesquisas, temos a investigação da adição de partículas inorgânicas, como zeólitas ou peneiras moleculares de carbono na matriz polimérica (SÜER *et al.*, 1994; KOROS e MAHAJAN, 2000, BASTANI *et al.*, 2013). Estas membranas são chamadas membranas de matriz mista (MMM) e combinam as propriedades de peneira molecular ou de adsorção das partículas inorgânicas com as propriedades mecânicas e de processamento desejáveis dos polímeros (KULPRATHIPANJA *et al.*, 1988a). As MMMs podem oferecer propriedades de transporte superiores em relação aos polímeros convencionais, com isso podendo ultrapassar o limite de permeabilidade e seletividade proposto nos diagramas de Robeson de 1991 e 2008 para os materiais poliméricos. Neste sentido, são fortes candidatas ao aprimoramento da tecnologia de separação de gases por membranas.

Além do desenvolvimento de novos tipos de membranas, temos que levar em conta a aplicação destas em sistemas que proporcionam o maior rendimento de separação. Logo, a montagem de módulos em fibra oca é a mais promissora, devido à razão área/volume ser a maior dentre outros tipos de módulos, principalmente. Estes

módulos devem ser caracterizados através de estudos teórico e experimental em configurações efetivas de permeadores de gases para aumentar o rendimento de separação dos mesmos.

Nesse contexto, o objetivo geral desta pesquisa foi desenvolver membranas de matriz mista (MMM) baseadas no polímero elastomérico poliuretano (PU), contendo zeólitas, para realizar a separação de O₂/N₂. Como objetivos específicos têm-se:

- Selecionar zeólitas com características adequadas à separação de interesse;
- Investigar metodologias de preparo de MMMs planas;
- Avaliar a interação entre poliuretano e zeólitas através de caracterizações morfológicas, estruturais e térmicas;
- Propor mecanismos de separação baseados nas morfologias e no desempenho das MMMs;
- Investigar as melhores condições para obter fibras ocas anisotrópicas compostas com pele seletiva interna.

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa de separação de gases desenvolvida no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Esta linha de pesquisa abrangeu estudos na área de membranas de transporte facilitado de O₂ através de biotransportadores, sendo desenvolvidos por FERRAZ (2003), FIGUEIREDO (2008) e SILVA (2009). Após esta etapa, iniciou-se com este trabalho o estudo de membranas de matriz mista para separação O₂/N₂, sendo que em paralelo outros trabalhos seguindo esta área estão em desenvolvimento.

A estruturação deste trabalho é formado por esta Introdução e mais 5 capítulos. No capítulo 2 é feita uma revisão dos trabalhos publicados na literatura, tendo como principais tópicos a fundamentação teórica sobre a separação de gases por membranas com seu mecanismo de transporte, a formação e caracterização de membranas de matriz mista com partículas inorgânicas. No capítulo 3 encontra-se a descrição detalhada da metodologia aplicada para a obtenção dos resultados. No capítulo 4 os principais resultados são apresentados e discutidos. O capítulo 5 contém as conclusões do trabalho realizado e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os principais conceitos sobre separação de gases por membranas, referenciando as principais aplicações, desafios além dos conceitos de transporte de gases através de membranas. Especificamente para membranas de matriz mista, será apresentado a sua conceituação teórica e trabalhos publicados que promoveram o desenvolvimento dessa área que poderá transpor as limitações das membranas convencionais para a separação de gases. Por fim, uma descrição sobre os polímeros e partículas inorgânicas que foram usados na parte experimental deste trabalho.

2.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE SEPARAÇÃO O₂/N₂

Os dois processos convencionais de produção de oxigênio a partir do ar atmosférico são a destilação criogênica, desenvolvida em 1900 por Claude von Linde e Hampson, e o método de adsorção denominado PSA (*Pressure-Swing-Adsorption*).

A separação criogênica envolve as seguintes etapas: compressão do ar, remoção de gás carbônico e água com peneiras moleculares, resfriamento seguido de liquefação do ar, e destilação para a separação de oxigênio, nitrogênio e argônio (CASTLE, 2002). O método dado pelo PSA utiliza adsorventes conhecidos como peneiras moleculares, frequentemente baseados em zeólitas do tipo ZMS. Neste processo, o ar é comprimido, resfriado e bombeado através de um leito contendo o adsorvente e, então, o nitrogênio é adsorvido enquanto o oxigênio é coletado como produto. Na Figura 2.1 ilustram-se os dois processos.

Além destes processos de enriquecimento e purificação de oxigênio, outro processo é a eletrólise da água, que tem sido utilizado em aplicações restritas como em submarinos, viagens espaciais e na produção de água pesada (PHAIR e BADWAL, 2006).

Nestes processos convencionais há uma grande desvantagem: eles são energeticamente desfavoráveis, sendo que a energia no processo criogênico responde por mais de 50% dos custos totais de produção e no caso do PSA, esses custos são ainda maiores (BAKER *et al.*, 1987, CASTLE, 2002).

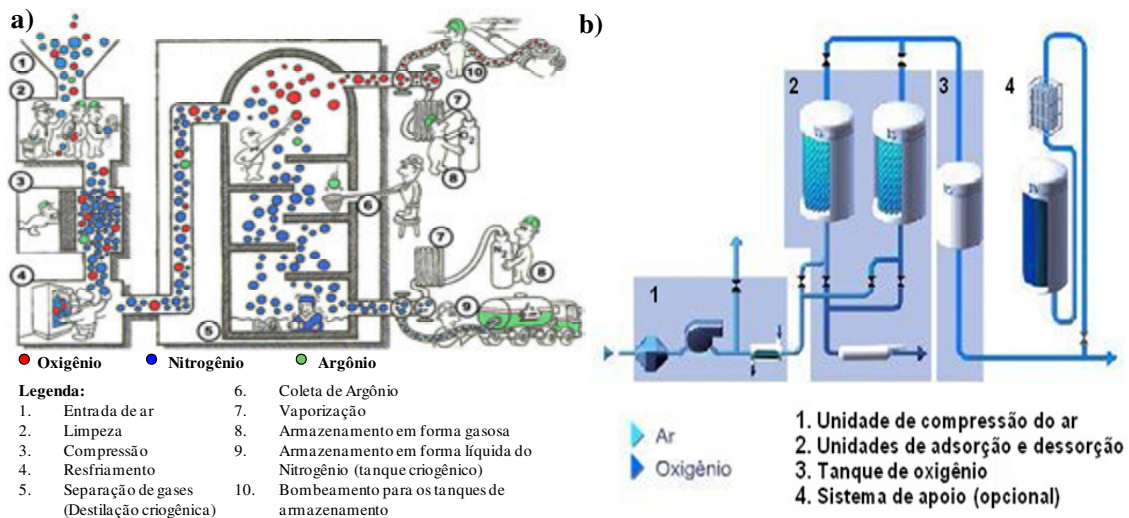


Figura 2.1 a) Esquema ilustrativo de fracionamento do ar por destilação criogênica. b) Esquema ilustrativo do processo de PSA (*Pressure-Swing-Adsorption*). Fonte: DBC educacional (www.oxigenio.com) e Innovate Gas System (www.igs-global.com).

Devido ao grande gasto energético, os custos de produção são elevados e outras tecnologias são propostas, sendo a mais atraente a separação por membranas, tendo como principal vantagem a possibilidade de se obter uma melhor separação em condições de operação mais amenas e, conseqüentemente, com menor gasto de energia (FERRAZ, 2003).

BELAISSAOUI *et al.* (2014) avaliaram o potencial da separação O_2/N_2 por membranas, comparado com a destilação criogênica convencional através do consumo energético para a separação. Os resultados apresentados neste estudo levaram em conta as diferentes seletividades das membranas e um *stage cut* (razão entre os fluxos de permeado e alimentação de gases) de 10%, sendo classicamente considerado como uma boa média econômica (BHITE e STERN, 1991). Conforme mostrado na Figura 2.2, as membranas disponíveis comercialmente ($\alpha = 4,5$ e 6) tem seu processo competitivo com o processo criogênico somente para O_2 enriquecido entre 30 e 40%. Para membranas com prospecção de obter seletividade entre 10 e 50, o processo de separação por membranas torna-se competitivo para maiores níveis de O_2 enriquecido. Por exemplo, 60% de O_2 para α de 10 e 87% de O_2 para α de 50 (FAVRE *et al.*, 2009 e BELAISSAOUI *et al.*, 2014).

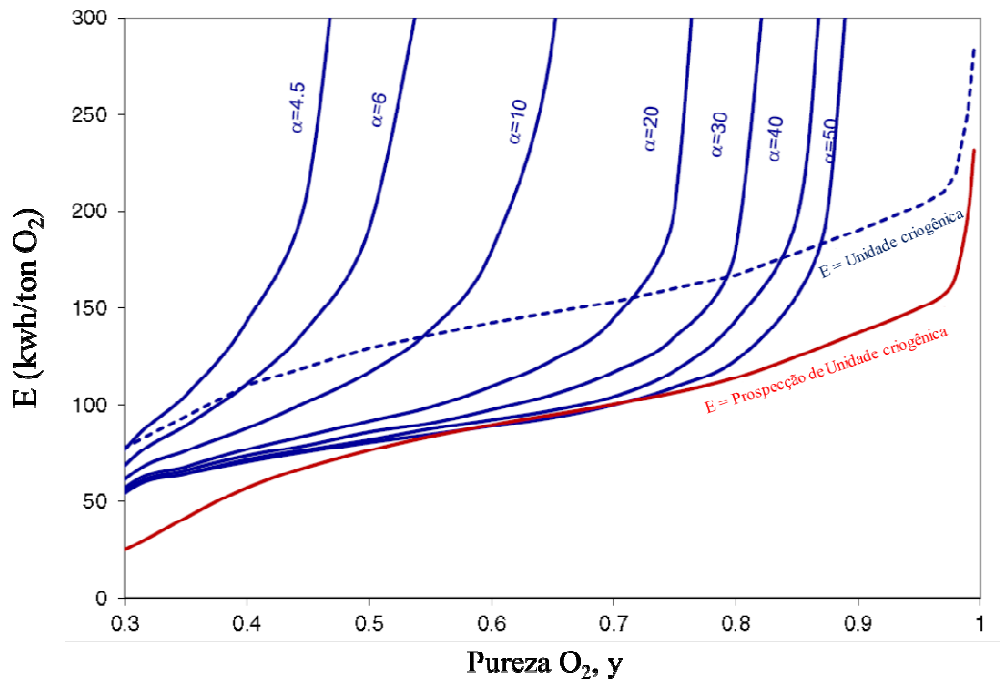


Figura 2.2 Requisitos energéticos para membranas e unidades criogênicas como função da pureza de O_2 . *Stage cut* da membrana de 10% e uso de bomba a vácuo para diferentes seletividades de membranas (curvas em azul). Prospecção dos requisitos energéticos desempenhada para futuras unidades criogênicas (curva em vermelho), BELAISSAOUI *et al.* (2014).

2.2 FUNDAMENTOS DA SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS

2.2.1 História

O conceito de separação de gases por membranas poliméricas existe há mais de 100 anos, mas a implementação efetiva do uso de membranas para separação de gases ocorreu há cerca de 30 anos. Com o desenvolvimento de membranas anisotrópicas por LOEB e SOURIRAJAN (1963) e módulos com alta densidade de empacotamento (área de permeação por volume de módulo) para aplicação em osmose inversa, nos fins dos anos 60 e início dos anos 70 estabeleceu-se também a base para o desenvolvimento da tecnologia de separação de gases por membranas. A primeira empresa que se estabeleceu comercialmente no setor foi a Monsanto, lançando em 1980 o módulo de

membranas para separação de hidrogênio denominada Prism[®] (HENIS e TRIPODI, 1980).

O sucesso da Monsanto encorajou outras companhias a lançar suas próprias tecnologias com membranas. Em meados da década de 80, Cynara, Separex e Grace Membrane estabeleceram plantas com membranas para remover CO₂ do gás natural. Neste mesmo período, a Dow lançou a Generon[®], primeiro sistema de membranas comerciais para separar nitrogênio do ar atmosférico. Inicialmente, o custo para a utilização da membrana na produção de nitrogênio purificado era competitivo para poucas aplicações, mas com o desenvolvimento de novos materiais pela Dow, Ube e Du Pont/Air Liquide e com o aumento da seletividade, a separação de gases por membranas se tornou muito mais competitiva. Além disso, a separação de gases por membranas também é usada em outras aplicações, como na desidratação do ar e gás natural, ou na remoção de vapores orgânicos de correntes de ar e nitrogênio (BAKER, 2004).

2.2.2 Processos de Separação por Membranas

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

- *Economia de Energia:* os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis.
- *Seletividade:* a seletividade é outra característica importante dos PSM, visto que a separação se dá por diferença entre as propriedades dos componentes, como tamanho, forma, carga elétrica, solubilidade e difusividade.
- *Condições Brandas de Operação:* são geralmente conduzidos em temperatura ambiente, sendo, por isso, indicados na separação de misturas com componentes termolábeis.
- *Simplicidade de Operação e Escalonamento:* os processos de separação são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento (*scale up*). Os sistemas são modulares e os dados para

dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão dos utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão-de-obra.

A permeação de gás através de membranas é dada pelo transporte que ocorre como consequência do gradiente de potencial químico, pelo qual os componentes são transferidos em direção ao estado de menor potencial. Para membranas de separação de gases, normalmente este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (MULDER, 1991). As propriedades para a separação de gases de uma membrana são controladas pelo material (polímero) e também pela morfologia das membranas (HABERT *et al.*, 2006).

Na Figura 2.3 tem-se a representação de dois tipos de membranas que são usadas pela permeação de gases. Nas membranas microporosas, dependendo do tamanho dos poros da membrana, o gás é separado por diferença de tamanho e o mecanismo que predomina é a difusão de Knudsen. As membranas mais usadas para a permeação de gases são as membranas densas, compostas ou não, nas quais a capacidade de seletividade depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana, havendo uma etapa de natureza termodinâmica (sorção da molécula no polímero) e outra de natureza cinética (difusão da molécula através do polímero). Logo, nestas membranas, a etapa determinante para o fluxo do permeado é de natureza difusiva independentemente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície que se encontra em contato com a mistura gasosa.

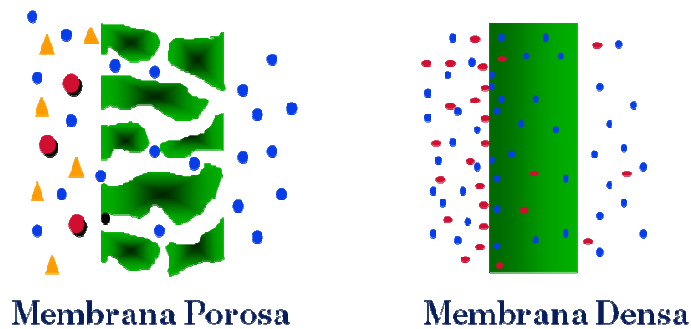


Figura 2.3 Processo de separação por membranas – Representação do transporte de gases em membranas porosas e densas.

Para as membranas densas, as principais variáveis envolvidas nestas etapas são a temperatura, a pressão, a concentração, a massa molar, o tamanho e a forma da molécula penetrante, a compatibilidade do par polímero/penetrante, os graus de reticulação e a cristalinidade do material polimérico (HABERT *et al.*, 2006).

Segundo o modelo de sorção e difusão, os permeantes dissolvem no material da membrana e então difundem através desta, desorvendo no lado de menor pressão parcial. Os componentes são separados devido às diferenças de solubilidade e de mobilidade dos permeantes no material que constitui a membrana (BAKER e WIJMANS, 1995). Na Figura 2.4 tem-se a representação do transporte através de membranas densas.

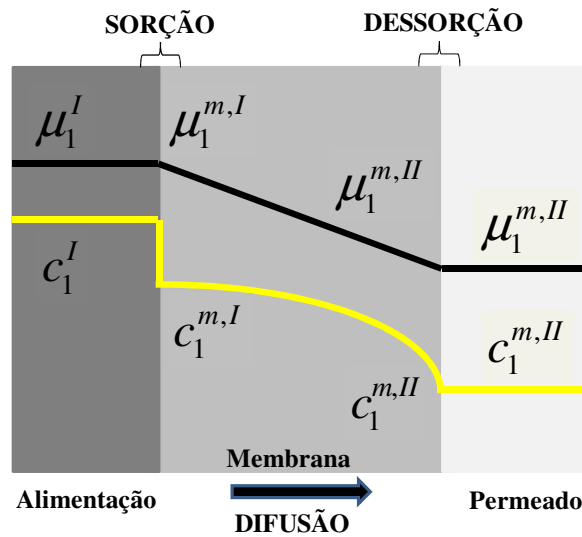


Figura 2.4 Representação do transporte através de membranas densas. Onde c_1 – Concentração do soluto de interesse, μ_1 – Potencial químico do soluto de interesse; I – Lado da alimentação; II – Lado do Permeado; m – Membrana.

A descrição matemática do transporte pode ser realizada correlacionando o gradiente do potencial químico de um determinado componente i com o seu fluxo, J_i ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pela seguinte equação:

$$J_i = -D_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.1)$$

onde $d\mu_i/dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i e D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão do componente na matriz polimérica. Assim, a concentração do

componente i que solubiliza na matriz polimérica próximo da interface com a alimentação pode ser escrita como:

$$c_{i_o(m)} = S_i \cdot p_{i_o} \quad (2.2)$$

onde a $c_{i_o(m)}$ (mol.cm^{-3}) é concentração molar e p_{i_o} (dyna.cm^{-2}) é a pressão parcial, ambos do componente i próximo da interface com a alimentação, S_i ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{cmHg}^{-1}$) o coeficiente de sorção do componente i .

Da mesma forma, ocorre para a concentração do componente i na interface membrana/permeado. Considerando regime permanente e substituindo a expressão do potencial químico apenas em função da concentração na equação (2.1), obtém-se a expressão correspondente à primeira lei de Fick, na qual o fluxo através da membrana do componente em questão em função da diferença de concentração entre os lados da alimentação e do permeado é descrito por:

$$J = \frac{D_i(c_{i_o(m)} - c_{i_i(m)})}{l} \quad (2.3)$$

onde l (cm) é a espessura da membrana. Com isso, a expressão da primeira lei de Fick pode ser rearranjada, logo:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i_o} - p_{i_i})}{l} \quad (2.4)$$

sendo o produto $D_i S_i$ definido como permeabilidade, P_i , do componente i na membrana, resultando na expressão:

$$J_i = \frac{P_i (p_{i_o} - p_{i_i})}{l} \quad (2.5)$$

Esta equação é muito empregada para descrever a permeação de gases em membranas. No entanto, se restringe a sistemas que se comportam de acordo com as considerações descritas anteriormente: primeiro, o transporte é ocasionado principalmente pelo gradiente de concentração na membrana; e segundo, a dissolução de um componente dentro da membrana é linearmente proporcional à sua atividade no gás adjacente.

Em polímeros vítreos, nos quais a etapa de difusão é a limitante, a permeabilidade é reduzida drasticamente com o aumento da massa molar do penetrante. Por outro lado, em polímeros elastoméricos, os dois efeitos são mais balanceados.

Nestes, $p_{i\text{sat}}$ (pressão de saturação do componente i) pode ser o termo dominante e a permeabilidade aumenta com a massa molar até um determinado valor limite (BAKER e WIJMANS, 1995).

Como evidenciado na Equação (2.5), a permeabilidade pode ser determinada a partir do fluxo de permeado através da membrana, sendo conhecidos os valores da espessura l da membrana e da diferença de pressão parcial através da mesma. As unidades mais comumente usadas para expressar a permeabilidade de gases em polímeros são o Barrer, sendo que 1 Barrer equivale a $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg})$ ou GPU (*Gas Permeation Unit*) usado para membranas porosas e compostas, representando a permeabilidade do gás dividida pela espessura da membrana (P/l), sendo que 1 GPU equivale $10^6 \text{ cm}^3(\text{CNTP})/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg})$.

A eficiência de separação de uma membrana é usualmente descrita em termos de um fator de separação binário, α_{AB} , também chamado de seletividade, que é definido para um sistema binário como:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (2.6)$$

onde, A e B são dois componentes da mistura, y_i é concentração do componente i no lado permeado, e x_i é a concentração do componente i na alimentação.

Considerando a pressão do lado do permeado muito menor que a pressão da alimentação e a ocorrência de baixa interação entre os gases da mistura, o fator de separação é simplificado para uma seletividade ideal, α_{AB}^* que é definida como a razão entre os coeficientes de permeabilidade dos componentes puros.

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.7)$$

Conforme definida anteriormente, a permeabilidade é o produto dos coeficientes de sorção e de difusão. A solubilidade e a difusividade em um material polimérico são funções de muitas variáveis, principalmente da natureza química do polímero e do permeante (KOROS e MOADDEB, 1996).

Entre os fatores que afetam a difusividade, os principais são: natureza do polímero e do gás (mobilidade segmental das cadeias, atração entre as cadeias e o

tamanho do permeante), concentração do gás, volume livre disponível na matriz polimérica e temperatura. Por outro lado, o coeficiente de solubilidade depende principalmente da condensabilidade do gás no polímero e das interações polímero-permeante (STERN, 1994). Assim, os fatores que podem afetar a permeabilidade de gases nas membranas são temperatura, pressão, estrutura química da matriz polimérica e cristalinidade.

Um melhor entendimento sobre os fenômenos que ocorrem durante a permeação de gases pode ser obtido analisando separadamente os efeitos de sorção e difusão, considerando a morfologia e os estados de transição do polímero.

2.2.2.1 Sorção

A solubilidade de um gás em determinado polímero depende da proximidade de sua temperatura crítica em relação à temperatura de operação, assim como da mobilidade das cadeias poliméricas. Um aumento de temperatura provoca efeitos antagônicos: ocorre um acréscimo na mobilidade segmental das cadeias poliméricas facilitando a solubilização, enquanto o gás torna-se menos condensável (HABERT *et al*, 2006).

No caso de polímeros elastoméricos, ou quando a concentração de gás no polímero é muito pequena apresentando elevada mobilidade segmental, a sorção pode ser descrita em termos da Lei de Henry, sendo a concentração do gás no polímero, C , proporcional à pressão aplicada p , conforme:

$$C = K_D \cdot p \quad (2.8)$$

onde K_D é constante de Henry ou o coeficiente de sorção. Neste caso, a isoterma de sorção tem o comportamento ilustrado pela Figura 2.5A.

No entanto, quando ocorrem fortes interações entre o polímero e o permeante, como é o caso de vapores orgânicos e gases a altas pressões, o comportamento da concentração do permeante apresenta um grande desvio da Lei de Henry, sendo observado pela Figura 2.5B (BAKER, 2004).

No caso de polímeros vítreos, diferentes modelos têm sido propostos para correlacionar a pressão parcial do gás com sua concentração no polímero (POLLO, 2008). Dentre estes, o modelo de dupla-sorção tem sido o mais utilizado. Neste caso,

como ilustrado na Figura 2.5C, a isoterma de sorção apresenta uma curvatura a baixas pressões tornando-se linear a pressões mais elevadas. O modelo de dupla-sorção pressupõe que a sorção do gás em um polímero ocorre em duas regiões distintas. Na primeira região o gás na concentração C_D dissolve no polímero, utilizando o espaço entre as cadeias poliméricas, denominado de volume livre acessível do polímero, sendo descrita pela lei de Henry, expressa pela Equação (2.13). Na segunda região o gás dissolve, com concentração C_H , em microcavidades fixas na estrutura polimérica que se comportam como sítios de adsorção, sendo descrita pela isoterma de Langmuir. Logo, a concentração total do gás dissolvido em um polímero vítreo é a soma da concentração nas duas regiões, dada pela seguinte equação:

$$C = C_D + C_H \quad (2.9)$$

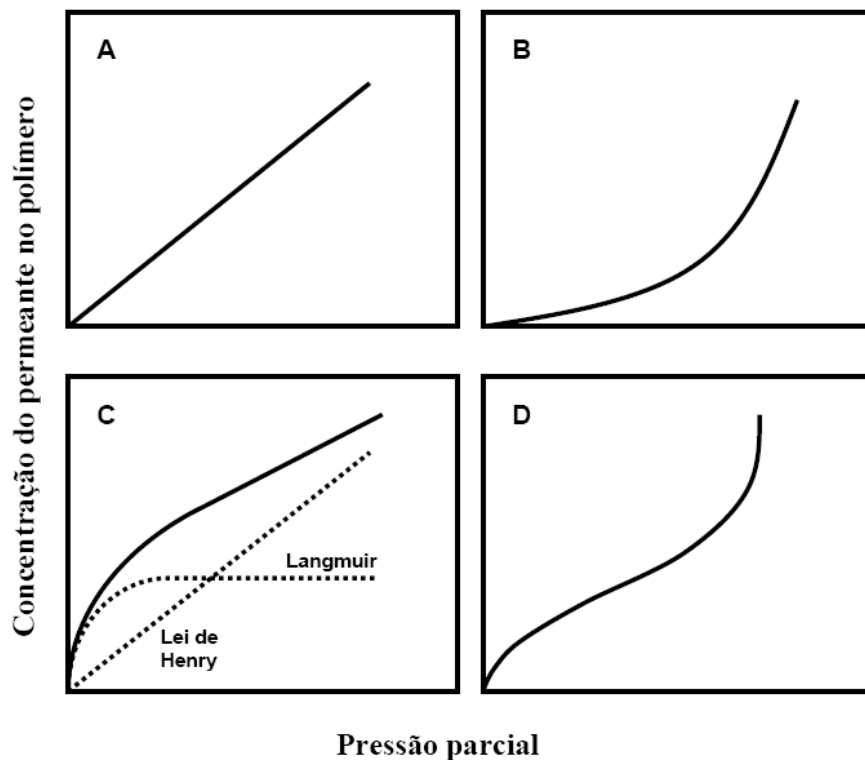


Figura 2.5 Isotermas de sorção em polímeros. Adaptado de BAKER (2004).

Portanto, para o modelo de dupla-sorção, a concentração da espécie na membrana pode ser descrita como:

$$C = K_D p + \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (2.10)$$

onde C_H é a concentração de saturação das microcavidades, e b é uma constante de afinidade.

A isoterma da Figura 2.5D representa uma combinação da isoterma C em baixas pressões, e B em pressões mais altas. O ponto de inflexão delimita a transição de estado vítreo e elastomérico (POLLO, 2008).

2.2.2.2 Difusão

Quando um penetrante difunde em uma matriz polimérica, as moléculas do polímero devem encontrar uma nova distribuição consistente com a concentração do penetrante. Esta alteração leva a uma condição de equilíbrio que, dependendo do estado (elastomérico ou vítreo) em que se encontra o polímero, pode ser instantânea ou não (HABERT *et al.*, 2006).

Diversos modelos têm sido propostos para descrever o processo de difusão em materiais poliméricos. De forma mais ampla, estes modelos podem ser divididos como moleculares ou baseados no volume livre.

Os modelos moleculares consideram as forças de interação atuando entre o penetrante e o polímero, assim como a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Dentre estes modelos encontra-se o proposto por Meares em 1954, que considera o quanto a difusão depende da energia de ativação necessária para vencer as forças coesivas e separar os segmentos de cadeia resultando em um volume cilíndrico, permitindo que as moléculas penetrantes se desloquem (HABERT *et al.*, 2006).

Os modelos de volume livre são baseados na teoria de COHEN-TURNBULL (1959), que considera que flutuações aleatórias resultam em uma densidade local, criando espaços suficientes para permitir o deslocamento do penetrante.

2.3 SEPARAÇÃO O₂/N₂ POR MEMBRANAS

Os sistemas para separação do ar empregando membranas apareceram na década de 80. Asahi Glass Company produziu um sistema com membranas para aumentar a

concentração do oxigênio do ar para 40%. As membranas eram baseadas em um polímero fluorado e foram montadas em módulos do tipo placa e quadro. O ar era fornecido à pressão atmosférica e o permeado enriquecido com oxigênio era recuperado através de vácuo. Signal's UOP Fluid System Division apresentou um sistema similar para enriquecimento de oxigênio, utilizando membranas em módulos espirais denominada Spiragas[®], consistindo de uma camada ultrafina de silicone sobre um suporte de poli(sulfona) porosa. Dow Chemical Company iniciou a venda de um sistema de separação do ar denominado Generon[®], para produzir uma corrente com 95% de N₂, empregando membranas de fibra oca baseadas em poliolefina. A Monsanto desenvolveu uma membrana baseada em polifenileno, para aplicações na separação tanto do ar atmosférico, quanto de hidrogênio e dióxido de carbono (PORTER, 1989).

Os autores MATSON e LONSDALE (1987) fizeram uma estimativa econômica dos custos de produção de O₂ pelos três métodos citados (criogênicos, PSA, PSM). De acordo com seus resultados concluíram que, utilizando uma membrana com seletividade de 20 e permeabilidade 300 Barrer é possível obter oxigênio com 85% de pureza de modo competitivo. Estimativas semelhantes foram realizadas por FIGOLI *et al.* (2001), as quais incluem também, como variáveis importantes o modo de operação, processado em um estágio com pressão menor que 10 bar, e a temperatura de operação, variando entre 0 a 40°C. Estes autores concluíram que, para assegurar a estabilidade operacional, a membrana deveria durar mais do que 1 ano.

BAKER e LOW (2014) e BAKER (2002) ressaltaram em suas revisões sobre as tendências da tecnologia de membranas aplicadas à separação de gases, que o oxigênio enriquecido do ar é uma tarefa difícil, principalmente devido ao fato de que ele representa apenas 21% da mistura gasosa. Ou seja, sempre há permeação de nitrogênio, devido a sua maior concentração na alimentação. Aumentando a seletividade O₂/N₂ da membrana para valores entre 8 a 12, com o mesmo fluxo de permeação promove a redução do tamanho do compressor em cerca de 20%, resultando na redução de 10-15% dos custos de produção de nitrogênio.

A Figura 2.6a apresenta o diagrama adaptado de Robeson (BAKER, 2002) para a separação O₂/N₂, onde se pode verificar um limite superior na relação entre a permeabilidade e a seletividade do oxigênio em vários materiais poliméricos vítreos e elastoméricos. Pode-se observar que os polímeros elastoméricos promovem maiores valores de permeabilidade, devido ao maior volume livre entre as cadeias poliméricas,

enquanto que os polímeros vítreos promovem maiores valores de seletividade, devido ao fato das cadeias deste tipo de polímero serem mais rígidas, diminuindo o volume livre para a difusão da molécula penetrante e, conseqüentemente, levando a menores valores de permeabilidade. Pela Figura 2.6b, observa-se o diagrama atualizado de Robeson (ROBESON, 2008) cujo limite superior presente aumentou em relação ao limite dado pelo diagrama de 1991, indicando um incremento nas propriedades dos polímeros. No entanto, estes resultados não se traduzem em avanço significativo para a aplicação comercial.

FERRAZ (2003) através da Tabela 2.1, resumiu os valores de permeabilidade e seletividade de alguns polímeros na permeação de oxigênio e nitrogênio. Observa-se que os polímeros elastoméricos como, por exemplo, o poli(dimetil siloxano), têm altos valores de permeabilidade para os gases oxigênio e nitrogênio, mas o material não proporciona uma alta seletividade, enquanto um polímero vítreo, como o policarbonato, tem baixa permeabilidade dos gases em questão, mas valor de seletividade é mais significativo do que nos polímeros elastoméricos.

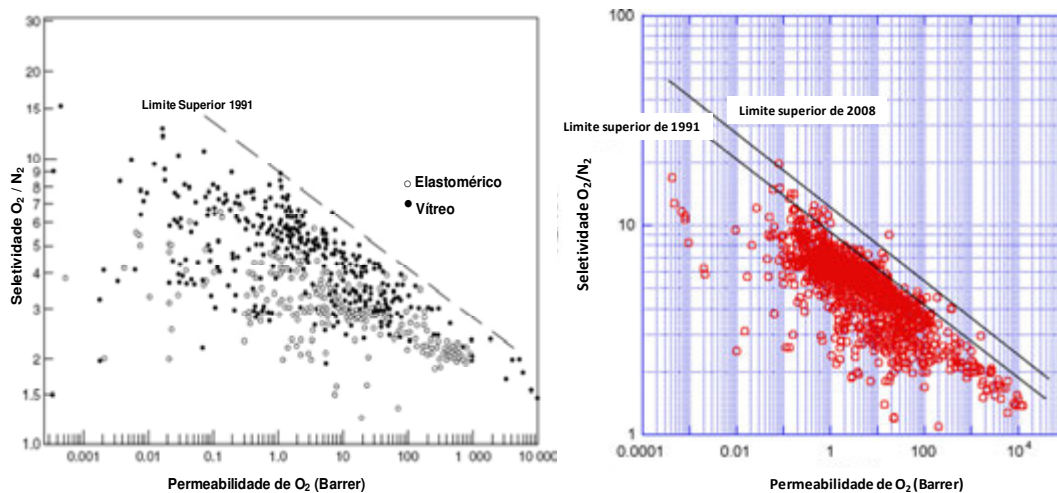


Figura 2.6 a) Diagrama de Robeson para a separação O₂/N₂ feita em 1991 (BAKER, 2002); b) Diagrama de Robeson para a separação O₂/N₂ feita em 2008 (ROBESON, 2008). Cada ponto nos diagramas representa propriedade de polímeros distintos.

Devido a esta oposição de valores entre permeabilidade e seletividade dos materiais poliméricos, que restringe sua produção comercial, ROBESON (1999) cita que métodos de modificações na superfície têm sido empregados para aumentar a capacidade de separação de muitos polímeros, enquanto mantêm a permeabilidade em

valores adequados. Estes métodos incluem tratamento com UV, tratamento com plasma, polimerização com plasma, fluoração e fluoroxidação.

Tabela 2.1: Dados de permeabilidade e seletividade de polímeros de interesse para separação de gases, adaptado de FERRAZ (2003).

<i>Polímero</i>	<i>Permeabilidade</i>		<i>Seletividade</i>
	<i>PO₂ (Barrer)</i>	<i>PN₂ (Barrer)</i>	<i>α (PO₂/PN₂)</i>
Poli(trimetilsilil propeno) ^a	9710	6890	1,4
Poli(4-metil-1-pentino) ^a	2700	1330	2,0
Poli(dimetil siloxano) ^b	600	280	2,2
TMPA-6FDA Polimida ^{a*}	122	35,6	3,4
Poli(trimetilsilano de vinila) ^b	36	8,0	4,5
Poli (4-metil-1-penteno) ^a	27	6,7	4,0
Poli(isopreno) ^b	23,7	8,7	2,7
Polibutadieno ^c	19,5	6,5	3,0
Poli(óxido 2,6-dimetil-1,4-fenileno) ^a	14,6	3,5	4,2
Poliestireno ^b	7,5	2,5	2,9
Polietileno ^b	6,6	2,1	2,9
Poli(tetrafluoretileno) ^c	4,2	1,4	3,0
Poli(imida) ^b	2,5	0,49	5,1
Polipropileno ^b	1,6	0,30	5,4
Policarbonato ^b	1,4	0,30	4,7
Tetrabromo BIS A policarbonato ^a	1,36	0,182	7,5
Poli(sulfona) ^a	1,2	0,20	6,0
Poli(metacrilato de etila) ^c	1,2	0,22	5,2
Triacetato de celulose ^b	1,2	0,2	5,9
Poli(triazol) ^b	1,1	0,13	8,4
Acetato de celulose ^b	0,7	0,25	3,0
Poli(fluoreto de vinilideno) ^b	0,24	0,055	4,4
Poliamida, nylon-6 ^b	0,093	0,025	2,8
Poli(álcool vínlico) ^b	0,0019	0,00027	3,2
Poliamida, Kapton ^b	0,001	0,00012	8,0

Índice: a- ROBESON (1999); b-HABERT *et al.* (1997); c- JOHNSON *et al.* (1987).

Barrer = 10^{-10} cm³(CNTP).com/(cm².s.cmHg).

*TMDA = 2,3,5,6- diamina tretametil-fenileno; 6FDA = 5,5-(1,1,1-trifluorometiletildieno) bis-1,3 isobenzofuranodiona.

Visando aumentar a eficiência de separação de O₂, diferentes abordagens têm sido investigadas. A adsorção de oxigênio em membranas de fibra de carbono compostas é uma linha de pesquisa investigada por BURCHELL *et al.* (2005). Membranas supercondutoras foram investigadas por GORDON e CUSSLER (1999). Outra abordagem são as membranas poliméricas com compostos magnetizados, nas quais a separação ocorre na presença de um campo magnético (CAI *et al.*, 2006; STRZELEWICZ, 2007; RYBAK *et al.*, 2014).

Outra linha de pesquisa que está sendo muito estudada é a utilização de membranas cerâmicas tipo *Perovskita* (SCHIESTEL *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2008), sendo que a grande desvantagem destas membranas é o gasto energético, pois o processo de purificação de O₂ ocorre a altas temperaturas (acima de 700°C). Estas membranas inorgânicas densas (membranas de transporte de íons, MTI) são capazes de permear apenas oxigênio (ou hidrogênio). Módulos de MTI estão sendo fabricados pela Air Products com capacidade de 0,5 ton./dia de O₂. Em comparação com a separação criogênica do ar, esta tecnologia apresenta redução de 35% no custo de capital e de 35-60% na demanda de energia associada à compressão para separação de oxigênio (ARMSTRONG *et al.*, 2005).

Mais uma estratégia para separação de O₂ do ar atmosférico é a utilização de membranas com agentes transportadores, promovendo a facilitação do transporte de O₂ através da membrana polimérica, por uma reação de complexação reversível da molécula de O₂ com o agente complexante (MATSON e LONSDALE, 1987; NISHIDE *et al.*, 1986, 1987 e 1988; TSUCHIDA *et al.*, 1987; SUZUKI *et al.*, 1994; YANG e HUANG, 2000; SHENTU e NISHIDE, 2003; FERRAZ, 2003; PREETHI *et al.*, 2006; KURAOKA, *et al.*, 2006; FIGUEIREDO, 2008; SILVA, 2009, LI *et al.*, 2010).

Um dos mais estudados grupos de materiais são os polímeros de microporosidade intrínseca (PIM, em inglês) sintetizados por BUDD e McKEOWN (2010). Estes polímeros têm blocos de estrutura em escada com anéis fundidos rígidos conectados por sítios de contorção que produz dobras na cadeia polimérica, formando um filme espesso e têm permeabilidades de O₂ entre 630-2640 barrer e seletividade O₂/N₂ de 3,4-5,9. Mas, as amostras envelhecidas proporcionam baixa permeabilidade e baixa seletividade, pois polímeros com permeabilidade muito alta pode ser suprimida pela adição de estrutura porosa aromática (BAKER e LOW, 2014).

Por fim, uma das linhas de pesquisa mais abrangentes, atualmente, para a obtenção de oxigênio enriquecido ou purificado são as membranas de matriz mista (MMM), que combinam materiais orgânico e inorgânico. Geralmente, o material orgânico são polímeros permeáveis aos gases e o material inorgânico são zeólitas, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas e óxidos metálicos, MOF (*metal organic framework*). Estas membranas, em escala laboratorial, mostram-se extremamente atrativas para a separação de gases, conforme mostrado pelos resultados de publicações resumidas por BASTANI *et al.* (2013) e CONG *et al.* (2007). No entanto, ainda é difícil e caro fabricá-las em larga escala devido a sua estrutura frágil (KOROS, 2002; PANDEY e CHAUHAN, 2001; ZIMMERMAN *et al.*, 1997). As MMMs serão apresentadas com mais detalhe nos itens a seguir.

2.4 MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA (MMMs)

2.4.1 Definições

Membrana de matriz mista, também conhecida como membrana híbrida, é um filme de separação constituída por uma fase contínua (geralmente um polímero) que incorpora uma segunda fase, dispersa, de natureza química diferente, como se pode visualizar pela Figura 2.7. As MMMs representam uma oportunidade para melhorar a capacidade de separação das membranas poliméricas na separação de gases. A combinação de dois materiais diferentes, de fato permite a combinação das altas permeabilidade e seletividade dos nanocompósitos ou nanopartículas, com a facilidade de produção das membranas poliméricas (CHUNG *et al.*, 2007). Com isso, muitas destas membranas híbridas mostram maior permeabilidade aos gases com valor de seletividade similar ou superior, comparado com a correspondente membrana polimérica (MERKEL *et al.*, 2002).

Na Figura 2.8 tem-se o diagrama de Robeson adaptado por CHUNG *et al.* (2007), pode-se observar o aumento significativo dos valores de permeabilidade e seletividade das peneiras moleculares (partículas inorgânicas porosas), ficando numa região atrativa para o aumento da eficiência de separação O₂/N₂.

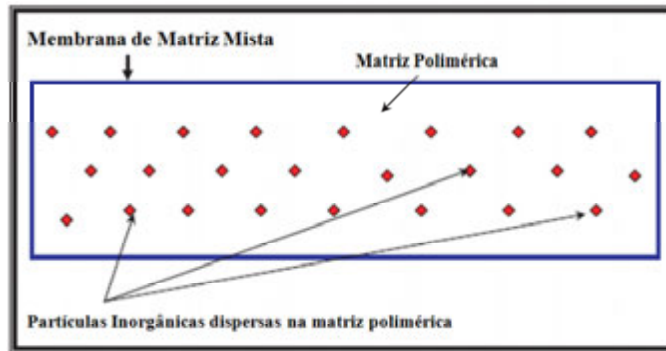


Figura 2.7 Representação esquemática de nanocompósito incorporadas numa matriz polimérica.

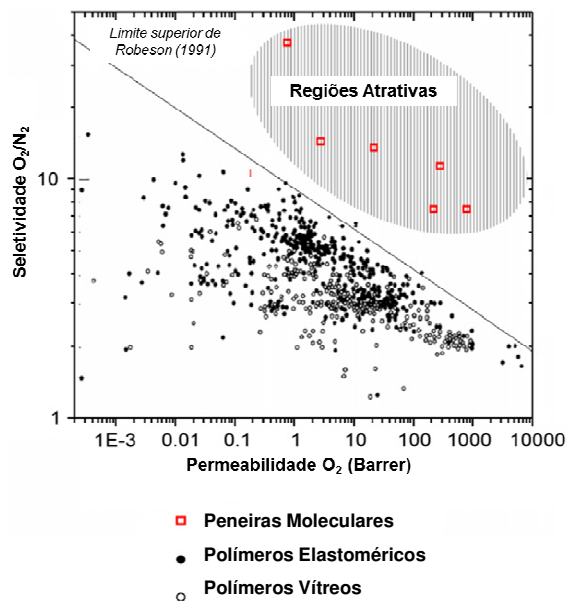


Figura 2.8 Diagrama de Robeson de 1991 adaptado por CHUNG *et al.* (2007), incluindo as peneiras moleculares.

Assim, o uso de polímeros com partículas inorgânicas pode combinar as vantagens de cada material: por exemplo, a flexibilidade e processabilidade dos polímeros e a seletividade e estabilidade térmicas dos compostos inorgânicos. Além disso, pode-se melhorar o desempenho das membranas com as partículas pela modificação química (PATEL *et al.*, 2004). Por exemplo, a introdução de grupos funcionais orgânicos em uma superfície de peneira molecular inorgânica às vezes contribui não somente para uma melhor dispersão do material inorgânico na membrana polimérica, mas também para uma melhor absorção e transporte dos penetrantes, cujos

resultados proporcionam valores de seletividade e permeabilidade favoráveis (SHEKHAWAT *et. al.*, 2003). A estrutura das membranas pode ser controlada pelo grau de reticulação na matriz polimérica ou pelos tipos de ligações entre as fases orgânica e inorgânica no material com o nanocompósito (OKUI *et. al.*, 1995).

Tem sido proposto que a adição de materiais inorgânicos pode afetar a separação de gás em duas maneiras. Em primeiro lugar, a interação entre o segmento polimérico e as partículas manométricas, geralmente não porosas, pode contribuir no aumento de espaços vazios da cadeia polimérica e, portanto, melhorar significativamente a difusão do gás. Em segundo lugar, os grupos funcionais na superfície da fase inorgânica podem interagir com alguns gases para melhorar a solubilidade nas MMMs. Por outro lado, a falta de adesão entre as fases inorgânica e orgânica na membrana pode ocorrer durante o seu preparo, devido o deslocamento das nanopartículas pela gravidade ou pela incompatibilidade entre as fases. As cavidades que são originadas pela falta de adesão podem deteriorar o desempenho de separação de gás. No entanto, CONG *et al.* (2007) verificou, pelo mecanismo de transporte de gases, que o aumento da difusividade e permeabilidade do gás não se deve apenas ao transporte do componente no interior dos canais da partícula inorgânica, mas também pela presença de estreitas lacunas ou vazios que criam rotas alternativas mais curtas, permitindo que as moléculas de gás atravessem a MMM com facilidade. Com isso, dependendo das características das MMMs resultantes, tais como compatibilidade da partícula inorgânica com o polímero, as propriedades de transporte das MMMs podem ser variadas.

Como mostrado na Figura 2.9, as membranas poliméricas com nanopartículas inorgânicos podem ser divididas dentro de dois tipos, de acordo com sua estrutura: (a) Fases polimérica e inorgânica conectadas por ligações covalentes e (b) Fases polimérica e inorgânica conectadas por forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio (AI e HU, 2003).

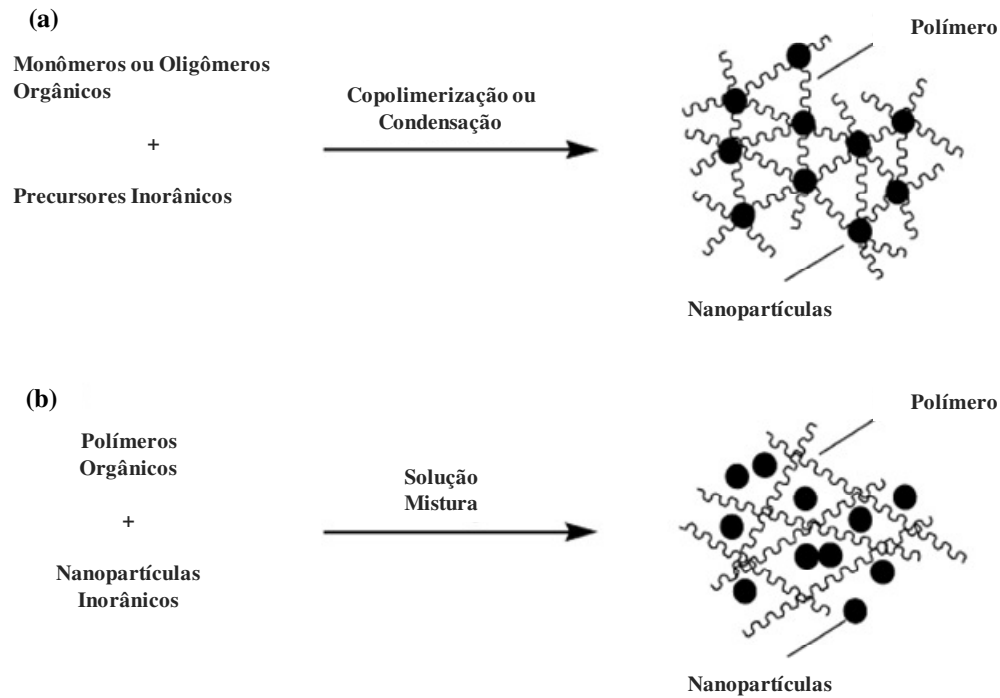


Figura 2.9 Ilustração de diferentes tipos de membranas poliméricas com nanocompósitos inorgânicos, (a) Fases polímero-inorgânico com ligações covalentes e (b) Fases polímero-inorgânico com ligações de van der Waals e hidrogênio. Adaptado de CONG *et al.*, 2007.

2.4.2 Preparação das MMMs

CONG *et al.* (2007) apresentam as tecnologias de preparação de membranas com nanocompósitos, que podem ser divididas em três tipos:

2.4.2.1 Mistura na Solução Polimérica

A mistura na solução polimérica é um simples procedimento para obter membranas poliméricas com nanocompósitos. O polímero é, primeiramente, dissolvido em um solvente para formar uma solução e, então, nanocompósitos inorgânicos são adicionados nesta solução e dispersados por agitação. A solução com nanocompósito é espalhada para a remoção do solvente. Este método é fácil de operar e adequado para todos os tipos de materiais inorgânicos, além disso, as concentrações dos componentes polimérico e inorgânico são facilmente controladas. No entanto, os componentes inorgânicos estão sujeitos ao processo de agregação durante a formação das membranas.

2.4.2.2 Polimerização *in situ*

Neste método as nanopartículas são misturadas com os monômeros orgânicos e, então, ocorre a polimerização. Há alguns grupos funcionais, como hidroxilas e carbonilas na superfície das partículas inorgânicas que podem gerar radicais iniciadores, cátions ou ânions sob alta radiação energética, plasma ou outras circunstâncias para iniciar a polimerização de monômeros na sua superfície. No método de polimerização *in situ* nanopartículas inorgânicas com grupos funcionais podem ser conectados com cadeias de polímeros por ligações covalentes. No entanto, é ainda difícil evitar a agregação das nanopartículas na formação das membranas.

2.4.2.3 Método Sol-gel

O método sol-gel é o mais usado na tecnologia de preparação de membranas com nanocompósitos. Neste método, monômeros, oligômeros orgânicos ou polímeros e precursores de nanopartículas inorgânicas são misturados juntos na solução. Os precursores inorgânicos, hidrolisados e condensados formam nanopartículas bem dispersas na matriz polimérica. As vantagens deste método: as condições de reação são moderadas (usualmente em temperatura ambiente e pressão atmosférica) e as concentrações dos componentes inorgânicos e orgânicos são facilmente controladas na solução. Com isso, estes componentes estão bem dispersados em nível molecular e nanométrico nas membranas (SMAIHI *et al.*, 1996). Por exemplo, IWATA *et al.* (2003) relatou que, usando o método sol-gel, membranas com nanocompósitos de poliácridonitrila (PAN) e com tetraetóxissilano hidrolisado (TEOS), como fase inorgânica mostraram bom desempenho na separação de O₂/N₂.

2.4.3 Parâmetros Analisados no Desempenho das MMMs

Entre todos os estudos sobre MMMs, verifica-se que o seu desempenho não é uma simples adição das propriedades intrínsecas, haja vista que muitas variáveis podem afetar seriamente o desempenho destas. Nesse sentido, as principais preocupações na investigação sobre MMMs são a combinação adequada de polímeros e nanocompósitos, as propriedades físicas do material inorgânico (por exemplo, aglomerados e tamanho de

nanocompósitos) e a morfologia da interface polímero-nanocompósito, que serão analisadas a seguir.

2.4.3.1 Combinação Apropriada entre Polímero-Partícula Inorgânica

Mesmo que a seleção da partícula inorgânica adequada seja a principal preocupação no desenvolvimento inicial de MMMs, verifica-se que a escolha de um polímero adequado como matriz também é importante na determinação do desempenho destas membranas.

Exemplos podem ser vistos em MMMs preparadas por DUVAL (1995) com a zeólita KY e vários elastômeros como nitrilo butadieno (NBR), etileno propileno (EPDM), policloropreno (PCP) e poli(dimetil siloxano) (PDMS). A comparação das MMMs resultantes mostrou que as propriedades intrínsecas dos polímeros originais determinaram o estado final da estrutura da matriz mista, isto é, um polímero com baixa permeabilidade e alta seletividade, tal como NBR, pode resultar em MMMs com melhor desempenho. Comportamento semelhante foi relatado por MAHAJAN e KOROS (2002a e b) sobre MMMs com zeólita 4A. O desempenho das MMM's com poli(acetato de vinila) (PVAc) e poli(éter imida) (Ultem[®] PEI) como a fases poliméricas, revelou que a maior seletividade intrínseca do Ultem[®] proporcionou a produção destas membranas com seletividades superiores em comparação com as MMM's de PVAc.

A comparação de MMMs de zeólita 5A preparadas com polímeros elastoméricos (DUVAL, 1995) como poli(dimetil siloxano), por exemplo, ou de polímeros vítreos (LI *et al.*, 2005) como a poli(éter sulfona) (PES), observou-se melhoria no desempenho da MMM do sistema PES/zeólita 5A. O desempenho inferior no sistema PDMS/5A pode ser devido à difusão muito lenta das moléculas do gás sorvido da zeólita quando comparada com a fase de PDMS (LI *et al.*, 2005). Portanto, a combinação adequada polímero-partícula é fundamental para o desenvolvimento destas membranas.

A relação da resistência apresentada ao transporte de gases entre as duas fases irá determinar o desempenho mínimo da membrana, na ausência de defeitos (ZIMMERMAN *et al.*, 1997). Ao considerar uma MMM de PDMS/zeólita, a alta permeabilidade e baixa seletividade do PDMS podem causar um decaimento significativo no desempenho da MMM, de forma que os valores de permeabilidade ou seletividade ficam abaixo da curva de Robeson (1991). Além disso, a difusão de gás irá

ocorrer preferencialmente na fase com menor resistência ao transporte, que é predominantemente a fase polimérica em vez da fase das partículas que, eventualmente, tem melhor desempenho de separação. Assim, uma matriz polimérica altamente permeável pode minimizar o efeito da presença de partículas inorgânicas (CHUNG *et al.*, 2007).

2.4.3.2 Tamanho da Partícula

A maioria dos estudos de MMM usa partículas inorgânicas grandes, com tamanhos na faixa micrométrica. As partículas inorgânicas menores, que fornecem maior área interfacial por polímero melhora potencialmente o desempenho na separação por membranas. Além disso, as partículas menores também são úteis e essenciais na formação de MMMs com espessuras mais finas. A importância do uso de pequenas partículas para conseguir o efeito desejado sobre o transporte na separação de n-butano/metano em poli(4-metil-1-penteno) (PMP) com sílica foi demonstrada por HE *et al.* (2002). Verificou-se aumento significativo na permeabilidade com frações equivalentes em volume somente com partículas menores que 50 nm, o que foi atribuído a maior área interfacial das partículas por polímero, aumentando a possibilidade de afetar o transporte molecular.

2.4.3.3 Dispersão das Partículas na matriz polimérica

Durante a fabricação de uma MMM, um fator de grande importância é a aglomeração de partículas devido à sedimentação ou à migração destas para a superfície. Devido às propriedades físicas totalmente diferentes e à diferença de densidade, por exemplo, entre zeólitas e polímeros, a precipitação da zeólita pode ocorrer durante a preparação da membrana, resultando em distribuição não uniforme entre o polímero e zeólita na MMM. A aglomeração das zeólitas pode proporcionar a formação de vazios, formando defeitos não seletivos na membrana.

Uma alternativa é a formação da membrana rapidamente, de modo que as partículas não tenham tempo suficiente para precipitar (VU *et al.*, 2003). Outra alternativa é usar cristais ultrafinos (<0,5 μm) para promover a redução na taxa de sedimentação (JIA *et al.*, 1992). Em contraste com a sedimentação, as partículas podem

se mover na superfície da membrana e aglomerar. Esse fenômeno geralmente ocorre quando as membranas são formadas em altas temperaturas. Acredita-se que a aglomeração na superfície é o resultado de células de convecção que se formam durante a evaporação do solvente (MAHAJAN *et al.*, 2002). A formação de células de convecção nos líquidos que são aquecidos ou resfriados pode causar instabilidade que é provocada pela variação na tensão superficial (efeito Marangoni) (LEVICH e KRYLOV, 1969).

2.4.3.4 Morfologia da Interface

As propriedades de transporte de MMMs são fortemente dependentes da morfologia das membranas. A morfologia da interface é um fator decisivo para as propriedades de transporte em geral (WANG *et al.*, 2015). A Figura 2.10 mostra um diagrama esquemático de várias estruturas na interface polímero-partícula em escala nanométrica, casos que ocorrem geralmente com zeólitas. O caso 1 representa uma morfologia correspondente à prevista pelo modelo ideal de Maxwell (BOUMA *et al.*, 1997). O Caso 2 mostra a separação de cadeias do polímero na superfície da zeólita, proporcionando espaços vazios na interface. O Caso 3 indica que as cadeias poliméricas em contato direto com a superfície da zeólita podem ser enrijecidas em comparação com as cadeias poliméricas no *bulk* da membrana. O Caso 4 mostra uma situação em que os poros na superfície das zeólitas foram parcialmente selados pelas cadeias poliméricas enrijecidas.

Na primeira tentativa de combinar as zeólitas com uma variedade de polímeros orgânicos, BARRER e JAMES (1960) demonstraram que os problemas de adesão na interface polímero-zeólita ocorrem durante a mistura da solução polimérica com os cristais de zeólita. O fraco contato entre polímero e a partícula inorgânica pode resultar em espaços vazios na interface, presumindo ser a principal causa para que as moléculas de gás atravessem a membrana com menor resistência e para a redução da seletividade.

A preparação de membranas de zeólita em um polímero vítreo pelo processo de dissolução e evaporação do solvente foi investigada por DUVAL (1995). Esse processo resultou em uma membrana de três fases: polímero, zeólita e espaços vazios na interface. Postula-se que durante a etapa de evaporação do solvente há retração do polímero na superfície externa da partícula.



Figura 2.10 Diagrama esquemático da morfologia de interação entre polímero-partícula inorgânica. Adaptado de CHUNG *et al.*, 2007.

VANKELECOM *et al.* (1995) verificaram que, por causa das cadeias altamente rígidas da poli(imida) (PI) em relação ao elastômero flexível, a cadeia polimérica foi perturbada nos arredores das partículas de zeólita, resultando em espaços vazios na MMM. Outras possíveis causas para a formação de vazios na interface incluem a força de repulsão entre polímero-partícula (MAHAJAN, 2000) e diferentes coeficientes de expansão térmica de polímeros e partículas (LI *et al.*, 2005).

MOADDEB e KOROS (1997) investigaram o desempenho de uma série de polímeros (poli(dianilina isopropilideno hexafluoro dianidrido) (6FDA-IPDA), poli(metileno dianilina hexafluoro dianidrido) (6FDAMDA), poli(diamina dianidrido hexafluoro 4,40-hexafluoro) (6FDA-6FpDA), poli(3,30-diamina hexafluorodianidrido hexafluoro) (6FDA-6FmDA), polisulfona tetrametil hexafluoro (TMHFPSf) e bisfenol-A policarbonato (PC)), na presença de partículas de dióxido de silício não-porosas. As partículas de sílica tiveram contato com o polímero. Comparando a seletividade de uma membrana de 6FDAMDA com a MMM do polímero com a sílica obteve-se um aumento de 56% na seletividade O_2/N_2 . A maior seletividade foi atribuída à maior rigidez da matriz polimérica causada pela sua interação com a superfície da sílica.

Normalmente na região perto da partícula, o polímero pode se tornar enrijecido, melhorando a difusão seletiva, devido à menor mobilidade segmental das cadeias poliméricas, ou seja, a diferença na difusividade entre as moléculas de gases maiores e menores pode ser aumentada. Conseqüentemente, maior seletividade na vizinhança das partículas pode ser obtida com a diminuição da permeabilidade do gás, o que contribui para um aumento na seletividade total das MMMs.

A caracterização típica para confirmar o enrijecimento da cadeia polimérica é a análise da temperatura de transição vítrea (T_g). É amplamente aceito que a T_g pode fornecer uma estimativa qualitativa da flexibilidade das cadeias poliméricas e, portanto, MMMs com enrijecimento da cadeia polimérica têm uma maior T_g do que as membranas poliméricas originais (MOADDEB e KOROS, 1997; CHUNG *et al.*, 2003; VU *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2006b, BASTANI *et al.*, 2013). Além disso, um aumento na energia de ativação na permeação pode também promover o enrijecimento da cadeia destas membranas (MOADDEB e KOROS, 1997).

Para MMMs com partículas porosas, dependendo do tamanho de poro material inorgânico, a cadeia polimérica pode preencher os poros em vários graus (Caso 4). O bloqueio pode reduzir uma parte dos poros da zeólita 5A (4,8Å) ou β (5,7x7,5Å) para cerca de 4Å, que pode discriminar o transporte de gases como O₂ e N₂ (LI *et al.*, 2006a e 2006b). Entretanto, não há técnica disponível para caracterizar de modo definitivo a obstrução de poros.

Em efeito, MMMs contendo partículas inorgânicas porosas, considera-se que a obstrução dos poros seja, frequentemente, acompanhada do enrijecimento da cadeia. No entanto, com base em pesquisas anteriores conclui-se que, geralmente, os efeitos do enrijecimento da cadeia polimérica em MMMs proporcionam a redução da permeabilidade do gás e aumento da seletividade ao transporte de gases. O bloqueio dos poros das partículas porosas sempre diminui a permeabilidade dos gases em MMMs, enquanto que seu efeito sobre a seletividade é diferente quando partículas inorgânicas distintas são usadas na fase dispersiva. A obstrução dos poros diminui consideravelmente a seletividade quando o tamanho de poro original das partículas é comparável com o diâmetro molecular dos gases, por exemplo, zeólita 4A para separação de O₂/N₂ e CO₂/CH₄. De forma semelhante, a obstrução dos poros pode aumentar a seletividade quando o tamanho de poro original das partículas é maior que o diâmetro molecular de gases testados, tais como zeólitas 5A e β para a separação de

O₂/N₂ e CO₂/CH₄. Já que o enrijecimento da cadeia influencia somente uma camada muito fina (poucos μm) de polímero nas proximidades das partículas, então, qualquer diminuição acentuada da permeabilidade além da expectativa de enrijecimento da cadeia pode ser atribuída à obstrução dos poros (CHUNG *et al.*, 2007).

Após analisar estes casos pode-se concluir que o aprimoramento da morfologia na interface é o desafio imediato enfrentado por quase todas as pesquisas. Até o momento, grandes esforços estão sendo feitos para resolver os problemas de interface. As próximas seções irão descrever as estratégias que têm o potencial de superar estes desafios.

2.4.3.5 Otimização da Morfologia na Interface – Espaços na Interface

Escolher um polímero com a cadeia principal flexível, na temperatura de formação da membrana, deve suprimir significativamente a retração. O PDMS tem uma T_g baixa e, portanto, normalmente é flexível à temperatura ambiente. Por isso, foi o polímero mais utilizado na elaboração das MMMs. PECHAR *et al.* (2006) propôs a aplicação de um copolímero poli(imida siloxano), de modo que o componente flexível (siloxano) fornece flexibilidade e promove um bom contato com a superfície da zeólita. A tensão induzida durante a transição do estado elastomérico para o vítreo, como também durante a evaporação do solvente da matriz de um polímero com T_g alto, pode afastar as cadeias poliméricas da partícula. Assim, vários pesquisadores sugeriram preparar uma MMM contendo polímero vítreo em temperaturas acima da T_g (BOOM, 1994; DUVAL, 1995; MAHAJAN, 2000; BASTANI *et al.*, 2013). Esta sugestão foi derivada da observação em MMMs com PDMS, porque acima de sua T_g , geralmente baixa, as cadeias poliméricas estão no estado elastomérico, e podem envolver as partículas mais facilmente. A caracterização qualitativa da interação entre polímeros e partículas porosas foi feita por MAHAJAN *et al.* (2002a e b). Os resultados experimentais de microscopia de força atômica (em inglês, AFM) mostraram que Matrimid®, Ultem® e PVAc têm força de atração forte e semelhantes para a zeólita 4A, enquanto que poli(sulfona) (PSf, Udel®) tem força repulsiva relativamente forte para a superfície da zeólita.

Além dos métodos citados acima que fazem o uso das propriedades físicas intrínsecas dos materiais, têm-se trabalhos focados na introdução de uma estrutura extra

para melhorar a adesão das duas fases. Agentes de acoplamento, como os silanos têm sido utilizados para promover a junção integral da cadeia polimérica com a superfície da zeólita, pois a superfície da zeólita tem geralmente grupos hidroxila. Com isso, a introdução de um grupo na cadeia polimérica que reage com o grupo hidroxila pode ser eficaz na prevenção da formação de espaços vazios na interface durante a retração da cadeia polimérica (MAHAJAN *et al.*, 2002a). Em diversos estudos utilizando um agente de acoplamento, o aminosilano foi escolhido. Os grupos silano podem reagir com o grupo hidroxila na superfície da zeólita, e os grupos aminas podem reagir com grupos funcionais de algum polímero (por exemplo, o grupo imida no PI e PEI), permitindo a formação de ligações covalentes entre as duas fases (VALKELECOM *et al.*, 1995; PECHAR *et al.*, 2002). Outros agentes de acoplamento como benzilamina e 2,4,6 triaminopirimidina (TAP) também foram estudados (BOOM, 1994; CHUNG *et al.*, 2003).

Para verificar a interface polímero-partícula, um protocolo de condicionamento de superfície foi sugerido por MAHAJAN (2000) em que as partículas foram revestidas com uma camada ultrafina da matriz polimérica. A MMM resultante com a zeólita 4A revestida apresentou maior seletividade na separação O₂/N₂ comparado a um filme denso de PVAc puro. Este protocolo foi aplicado por VU *et al.* (2003) em MMM's contendo partículas de peneira molecular de carbono (em inglês, CMS) dentro de filmes Matrimid[®] e Ultem[®]. Foi observado um aumento de 40-45% na seletividade de CO₂/CH₄, mas o procedimento não foi detalhado em seu estudo.

SHU *et al.* (2006) identificaram um novo agente de modificação (cloreto de tionila) usado para alterar a morfologia da superfície da zeólita. O aumento da rugosidade na topologia da superfície da peneira molecular proporciona maior interação na interface polímero-partícula, através da adsorção induzida do polímero na estrutura rugosa. As MMM's resultantes demonstram melhoria na eficiência de separação. Além disso, pode-se conseguir maior flexibilidade durante a formação da membrana em polímeros com altos valores de T_g devido à incorporação de um plastificante (para diminuir a T_g) (MAHAJAN, 2000, BASTANI *et al.*, 2013).

2.4.3.6 Bloqueio dos Poros e Enrijecimento das Cadeias Poliméricas

Uma vez que o bloqueio dos poros da cadeia polimérica pode eliminar completamente a função da partícula inorgânica, investigações são necessárias para suprimir este efeito. LI *et al.* (2006b) aplicaram um novo agente de acoplamento de silano, (3-aminopropil)-dietóximetilsilano (APDEMS) para modificar a superfície da zeólita na MMM. A presença de APDEMS promoveu certa distância (5-9Å) entre a cadeia polimérica e a superfície da zeólita reduzindo, assim, a extensão do bloqueio parcial dos poros da zeólita. Ambas a permeabilidade e seletividade do gás para membranas de PES/zeólita A (modificada com APDEMS) foram maiores que no sistema PES/zeólita A (não modificado), comprovando a diminuição do efeito negativo do bloqueio parcial de poros da zeólita.

Alguns autores (MOADDEB e KOROS, 1997) ressaltam que, apesar do enrijecimento da cadeia ser útil para facilitar o aumento da seletividade, também pode diminuir seriamente a permeabilidade, com isso, limitando a utilidade da MMM. Na Figura 2.11 é apresentado as estratégias usadas para obter morfologia de MMMs que melhora o desempenho de separação dos gases (DONG *et al.*, 2013).

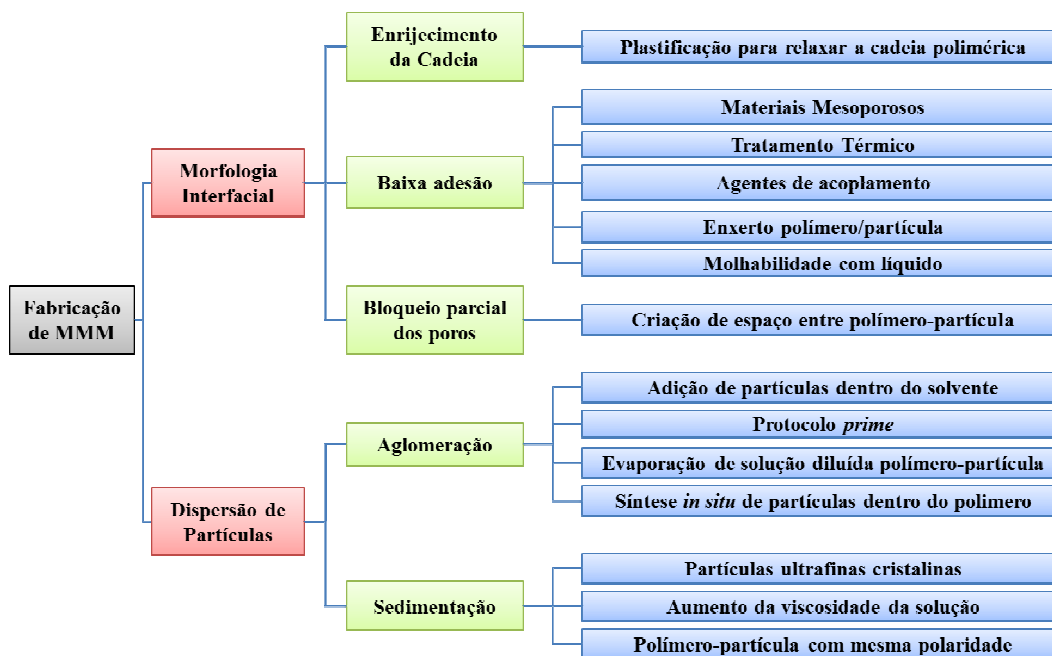


Figura 2.11 Estratégias para superar os desafios de fabricação de membranas de matriz mista (DONG *et al.*, 2013).

2.4.4 MMMs de Fibra Oca Anisotrópicas Compostas

A demanda por maior produtividade na aplicação industrial requer a formação de membranas anisotrópicas compostas com uma pele fina seletiva sobre um suporte relativamente poroso, para substituir as membranas com espessura maiores. O problema da espessura da membrana foi atacado pela primeira vez por LOEB e SOURIRAJAN (1963) com a invenção de membranas anisotrópicas. Estas membranas têm uma pele fina seletiva de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$ suportada por uma camada porosa e foram aplicadas na osmose inversa. Normalmente, apenas a pele das membranas anisotrópicas executa a função de separação, enquanto que a outra parte funciona como um apoio mecânico. A tecnologia mais aplicada para formar membranas de fibra oca anisotrópica é a inversão de fases de uma solução polimérica.

O método de inversão de fases consiste no espalhamento (ou extrusão) seguido de imersão da solução polimérica em um banho de não solvente para o polímero utilizado. Esse processo provoca uma alteração da composição da solução polimérica, levando-a a separação em duas fases, uma rica em polímero e outra pobre. A fase rica forma a matriz sólida da membrana, enquanto a fase pobre originará os poros.

Para o sistema formado pelo polímero, solvente e não solvente, as regiões de miscibilidade e onde ocorre a separação de fase, podem ser representadas através de um diagrama ternário de componentes, como mostra a Figura 2.12.

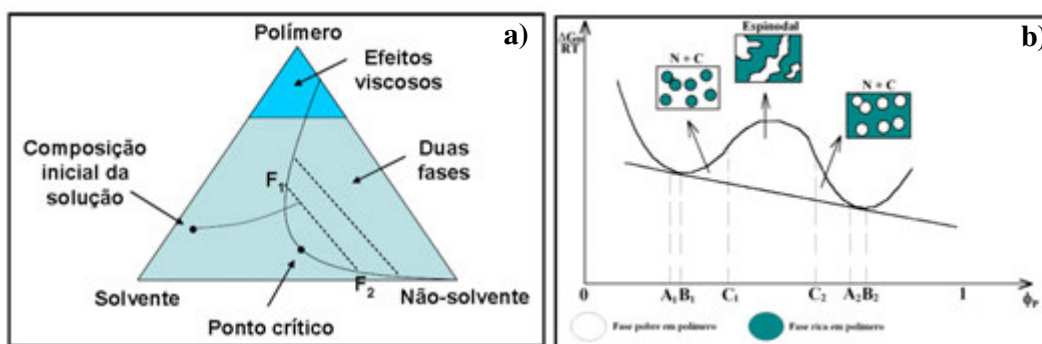


Figura 2.12 a) Representação do diagrama ternário formado pelo sistema polímero, solvente e não-solvente durante a inversão de fases. B) Diagrama esquemático dos tipos de mecanismos de precipitação (BRAGA JUNIOR, 2011).

O diagrama da Figura 2.12(a) mostra que a solução polimérica ao entrar em contato com o banho de não-solvente, pode sofrer variações na sua composição em direção a região de separação de fases. Estas variações são ocasionadas tanto pelo fluxo

de saída do solvente para o banho de imersão, quanto pelo fluxo de entrada do não-solvente. Nesta região há formação de duas fases, uma rica em polímero (F_1) e outra pobre (F_2).

Dois tipos de mecanismo são empregados para descrever o processo de inversão de fases, são eles: nucleação e crescimento, e separação espinodal (Figura 2.12(b)). O mecanismo de nucleação e crescimento ocorre quando a linha de composição ultrapassa a curva binodal na região metaestável. Neste caso, ocorre a formação de núcleos da fase pobre em polímero. Logo após a formação dos primeiros núcleos, devido a diferenças de potencial químico entre as fases, haverá transferência de massa entre os núcleos e a solução circundante, fazendo com que estes núcleos cresçam, até que o aumento da concentração de polímero na fase concentrada atinja a região de gelificação, precipitando a fase polimérica. Este mecanismo forma membranas porosas com poros do tipo célula fechada.

Na separação espinodal a linha de composição ultrapassa rapidamente a curva binodal, interceptando também a curva espinodal. Sendo assim, não há tempo suficiente para formação e crescimento de núcleos, e a separação de fases ocorre de forma instantânea levando a formação de poros interconectados na membrana.

A tecnologia de co-extrusão por dupla camada representa um avanço significativo na formação de fibra oca. A Figura 2.13 dá o esquema de uma extrusora de camada dupla. Em comparação com a fibra oca de camada única anisotrópica, a fibra oca de dupla camada por co-extrusão é mais atrativa pelas seguintes vantagens: (1) as fibras de dupla camada podem reduzir os custos de material por cerca de 95% ou até mais, dependendo da proporção da camada interna e a espessura da camada externa; (2) por meio da escolha de materiais diferentes para as duas camadas na co-extrusão, o material seletivo terá melhor desempenho de formação na camada externa da membrana composta; (3) escolhendo um polímero para formar uma camada interna apropriada e ajustando a concentração da solução, a porosidade da membrana resultante pode ser controlada e a camada dupla da fibra oca pode resistir a altas pressões; (4) a co-extrusão simultânea faz a formação de membranas compostas mais simples e de baixo custo em comparação com outros métodos de preparação e; (5) fluxos mais elevados podem ser obtidos na produção em um só passo, uma vez que a penetração da solução polimérica com partículas nos poros é um problema comum no processo de *dip-coating*, com isso

sendo evitada (JIANG, 2006b; LI, 2006). Os resultados obtidos da pesquisa sobre MMMs em fibra oca também contribuem para aumentar a atração desta tecnologia.

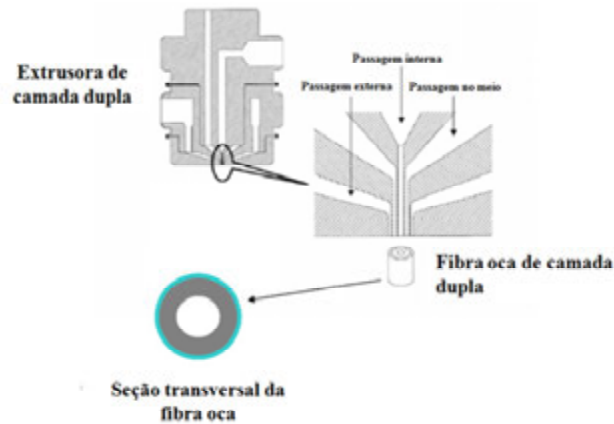


Figura 2.13 Esquema da fiação dupla de fibra oca. Adaptado de CHUNG *et al.* (2007).

Fibras ocas com pele mista de Ultem® com peneira molecular do tipo CHA (tamanho de poro 3,8Å) foram produzidas por EKINER (2003) e KULKARNI *et al.* (2003) empregando esta tecnologia. As fibras ocas resultantes tiveram permeação de O₂ entre 7,4 e 9,5 GPU e seletividade O₂/N₂ variando 8,1-8,5. Nesta patente, a camada externa é formada pela pele seletiva de polímero-partícula e a camada interna somente com material polimérico. Como dito, a aplicação da tecnologia da dupla camada foi motivada principalmente pelos custos de materiais. Estes estudos pioneiros sobre as fibras ocas com uma pele de matriz mista densa foram publicados em patentes (MILLER *et al.*, 2002; EKINER e KULKARNI, 2003; KOROS *et al.*, 2004).

2.4.5 Propriedades de Transporte de MMMs

A permeabilidade (P) através de uma membrana é proporcional à solubilidade (S) e difusividade (D) do gás na membrana ($P = S.D$). Assim, a adição de nanopartículas inorgânicas pode afetar a separação de gases em dois modos: a interação entre os segmentos da cadeia polimérica e as nanopartículas pode romper os segmentos da cadeia polimérica e aumentar o número de vazios (volume livre) na interface e, com isso, melhorar a difusão (CONG *et al.*, 2007, BASTANI *et al.*, 2013); a hidroxila e outros grupos funcionais na superfície da fase inorgânica podem interagir com gases

polares como CO₂ e SO₂, melhorando a solubilidade dos penetrantes nas membranas com nanocompósitos (HU *et al.*, 1997; KIM *et al.*, 2001).

KONG *et al.* (2002) prepararam membranas de PI/TiO₂ pela mistura de sol-TiO₂ na solução de PI. Por causa do aperfeiçoamento do processo de preparação de sol-TiO₂ dado pelo método de mistura, foi possível atingir 40% em massa para TiO₂ na membrana, promovendo uma forte interação entre as fases de TiO₂ e PI. A maior quantidade de TiO₂ na membrana resultou numa grande melhora no desempenho em separação dos gases. A permeabilidade de O₂ da membrana com 25% em massa de TiO₂ foi 14,1 barrer, cerca de 4 vezes maior do que na PI sem partículas. A seletividade para O₂/N₂ não teve um aumento significativo ($\alpha_{O_2/N_2} = 9,5$) comparado com a membrana de PI sem partícula ($\alpha_{O_2/N_2} = 9,3$).

2.4.6 Mecanismos de Transporte de Gases nas MMMs

2.4.6.1 Modelo de Maxwell

Com a adição de nanopartículas inorgânicas não porosas no polímero, é tipicamente esperado reduzir a permeabilidade do gás (BARRER, 1968). O modelo de Maxwell, dado pela Equação 2.11, foi desenvolvido para analisar o estado estacionário das propriedades dielétricas de uma suspensão diluída de esferas (MAXWELL, 1873). É frequentemente usado como modelo da permeabilidade em membranas preenchidas com partículas aproximadamente esféricas e impermeáveis (BARRER, 1963).

$$P_c = P_p \left(\frac{1 - \phi_f}{1 + 0,5\phi_f} \right) \quad (2.11)$$

onde P_c e P_p são as permeabilidades do nanocompósito e da matriz polimérica sem partícula, respectivamente, e ϕ_f é a fração volumétrica da partícula. O numerador representa a perda de solubilidade da membrana devido à perda de volume de polímero disponível para a sorção. O denominador representa à diminuição da difusividade devido o aumento da difusão do penetrante ao longo da espessura da membrana (MERKEL *et al.*, 2003). Ambos os fatores atuam para diminuir a permeabilidade com o aumento da fração volumétrica da partícula (FREEMAN, 2005).

Parte do modelo de Maxwell explica a perda da permeabilidade do gás em algumas membranas com nanocompósitos, especialmente das membranas preenchidas

com partículas de fulereno (POLOTSKAYA *et al.*, 1999; HIGUCHI *et al.*, 2000a). No entanto, em geral, a adição de fulereno em polímeros diminui a permeabilidade mais do que a perda predita pelo modelo de Maxwell (FREEMAN, 2005). Já HIGUCHI *et al.* (2000b) observaram um aumento na permeabilidade do gás com a adição de partículas de fulereno em poliestireno, enquanto o modelo de Maxwell previu uma perda de 14% da permeabilidade do gás no sistema. Diversos outros estudos envolvendo membranas poliméricas com nanocompósitos têm mostrado similares efeitos não-Maxwell (MERKEL *et al.*, 2002; HE *et al.*, 2002).

Em relação à adição de nanopartículas inorgânicas porosas na matriz polimérica pode resultar um aumento significativo na eficiência global de separação, como predito pelo Modelo de Maxwell (BOUMA *et al.*, 1997) que, para membranas com nanopartícula porosa, assume a forma da Equação 2.12.

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (2.12)$$

onde P_{eff} é a permeabilidade efetiva da membrana com o nanocompósito, ϕ fração volumétrica, P a permeabilidade do componente puro e os subscritos d e c referem-se às fases dispersa e contínua, respectivamente. Alguns resultados de permeabilidade em MMMs com nanocompósito poroso foram utilizados para a elaboração deste modelo.

O problema do modelo de Maxwell é a não consideração das interações entre os nanocompósitos e a cadeia polimérica, e os nanocompósitos e o penetrante. Na maioria destas membranas, as interações são fortes, e significativamente modificam a difusividade e permeabilidade dos penetrantes.

2.4.6.2 Mecanismo do Aumento de Volume Livre

O efeito do volume livre do polímero no coeficiente de difusão dos penetrantes é frequentemente modelado pela descrição mecânico-estatística da difusão em um líquido para esferas rígidas proposta por Cohen e Turnbull (COHEN e TURNBULL, 1959). Este modelo (Equação 2.13) prevê a seguinte expressão para o coeficiente de difusão do penetrante (D):

$$D = A \exp\left(\frac{-\mathcal{W}^*}{V_f}\right) \quad (2.13)$$

onde A é um fator pré-exponencial que depende fracamente da temperatura, γ um fator numérico para evitar dupla contagem dos elementos de volume livre, V^* o volume livre mínimo que uma molécula do penetrante deve acomodar, e V_f é o volume livre médio acessível ao penetrante para o transporte. De acordo com a equação acima, o aumento do volume livre do polímero promove o aumento da difusão do penetrante.

HILL (2006) estendeu a teoria de volume livre de Cohen e Turnbull pela hipótese de que o aumento do volume livre nas membranas com nanocompósitos reflete a interação repulsiva da cadeia polimérica durante a formação da membrana. Ele propôs um modelo teórico baseado na teoria mecânico-estatística de Cohen-Turnbull, que não só observa a correta dependência da permeabilidade e seletividade dos nanocompósitos no polímero com o tamanho e fração volumétrica das partículas, mas também verifica uma interpretação quantitativa dos experimentos de MERKEL *et al.* (2002 e 2003).

O mecanismo de aumento do volume livre prevê um entendimento qualitativo das interações entre os segmentos da cadeia polimérica e das nanopartículas: a interação com as nanopartículas pode alterar o empacotamento das cadeias poliméricas e aumentar o volume livre entre as cadeias do polímero, melhorando a difusão do gás e, com isso, aumentando a permeabilidade da membrana. Este mecanismo é consistente com muitas observações experimentais (MOADDEB e KOROS, 1997; HIGUCHI *et al.*, 2000a; MERKEL *et al.*, 2002; HIBSHMAN *et al.*, 2003; WINBERG *et al.*, 2005).

2.4.6.3 Mecanismo do Aumento da Solubilidade

O mecanismo para explicar o aumento da solubilidade é baseado na interação entre o penetrante e as partículas. Grupos funcionais, como as hidroxilas na superfície de nanopartículas inorgânicas podem interagir com gases polares, como CO_2 e SO_2 , e aumentar a solubilidade do penetrante nestas membranas. Por exemplo, KIM e LEE (2001) relataram que nas membranas de PEBAX/Sílica houve um aumento na permeabilidade de CO_2 e na seletividade de CO_2/N_2 , devido às fortes interações entre as moléculas de CO_2 e os grupos de hidroxilas residuais na superfície da sílica e sítios de sorção adicionais das poliamidas no PEBAX.

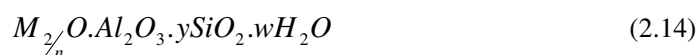
Além dos mecanismos de transporte apresentados, na literatura há outros mecanismos propostos por autores para tipos específicos de membranas com

nanocompósitos principalmente por PAL (2008), PAN *et al.*(2008), HASHEMIFARD *et al.* (2010) e VINH-THANG e KALIAGUINE (2013).

2.5 PARTÍCULAS INÔRGANICAS ESTUDADAS PARA MMMs

2.5.1 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com elementos do grupo IA e IIA, como sódio, potássio, magnésio e cálcio (BRECK, 1974). Quimicamente, eles são representados pela seguinte fórmula empírica (2.14):



onde y é 2-200, n é a valência do cátion e w representa a água contida nos vazios da zeólita. Estruturalmente, as zeólitas são complexas, polímeros inorgânicos cristalinos com uma forma que se estende em três dimensões, conectados com tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , dividindo íons de oxigênio. Cada AlO_4 da estrutura carrega uma carga negativa, que é compensada por um cátion extra de outro conjunto da zeólita. A estrutura da zeólita contém canais intracristalinos ou vazios interligados que são ocupados por cátions e moléculas de água. Os cátions são móveis e normalmente sofrem troca iônica. A água pode ser removida de forma reversível, geralmente pela aplicação de calor, o que deixa intacta a estrutura cristalina, com microporos e vazios, que são permeáveis e podem equivaler a 50% dos cristais, em volume. Os canais intracristalinos ou vazios podem ser de uma, duas ou três dimensões. O tipo predominante tem duas ou três dimensões para facilitar a difusão intracristalina na adsorção e em aplicações catalíticas.

Na maioria das estruturas, as unidades primárias de zeólita, ou seja, os tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , são montadas em unidades secundárias que podem ser poliedros simples, como cubos, prismas hexagonais ou cubo-octaedro. A estrutura final consiste na junção de unidades secundárias. Mais de 70 estruturas distintas de zeólitas são conhecidas. Eles apresentam poros entre 0,3 a 1,0 nm e volume específico de poro em torno de 0,10 a 0,35 $cm^3 \cdot g^{-1}$, aproximadamente. Os tamanhos de poros das zeólitas típicas são: (i) zeólitas de poros pequenos com oito anéis, tendo diâmetro livre de 0,30-0,45 nm (por exemplo, zeólita A), (ii) zeólitas de poros médio com 10 anéis, tendo diâmetro livre de 0,45-0,60 nm (ZSM-5), (iii) zeólitas de poros grandes com 12 anéis de

poros com 0,6 - 0,8 nm de diâmetro livre (zeólitas X, Y) e (iv) zeólitas de poros extragrandes com 14 anéis (por exemplo, UTD-1).

Em relação à nomenclatura sistemática, tem-se que os primeiros materiais sintéticos descobertos por Milton, Breck e colegas na Union Carbide que usavam o alfabeto latino moderno, por exemplo, as zeólitas A (LTA), B, X (FAU), Y(FAU), L (LTL). Muitas das zeólitas sintéticas que têm a topologia estrutural da espécie mineral foram atribuídas o nome do mineral, por exemplo, mordenita sintética, chabazite (CHA), erionite (ERI), offretite. A literatura de peneiras moleculares está repleta de siglas: ZSM-5 (MFI), ZMS-11, ZK-4 (Mobil), MCM-22 (MWW), EU-1, FU-1, NU-1 (ICI), LZ- 210, AIPO, SAPO, MeAPO, etc. (KULPRATHIPANJA, 2010). Na Figura 2.14, tem-se a representação de algumas estruturas de zeólitas que são comerciais.

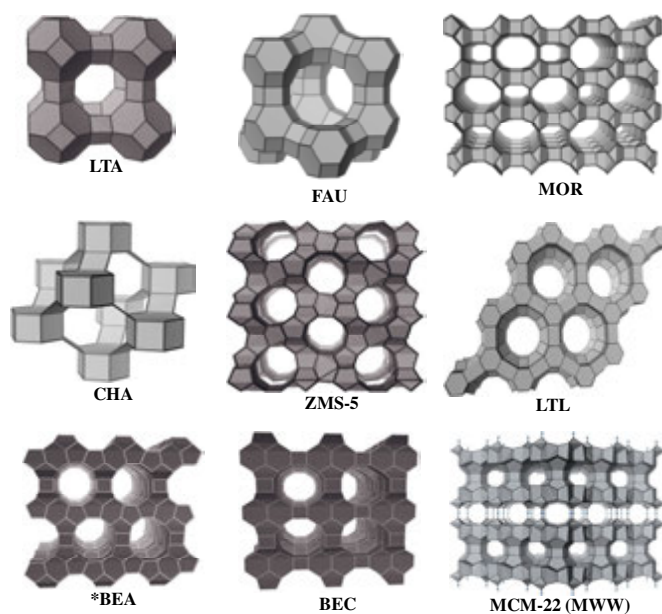


Figura 2.14 Estruturas das zeólitas comercialmente significativas (KULPRATHIPANJA, 2010).

As propriedades únicas das zeólitas combinadas com as propriedades de separação contínua das membranas fazem as MMMs com zeólitas muito atraentes para uma variação de aplicações de separação e catálise. O avanço no sentido de tornar as membranas com zeólitas mais finas e de aperfeiçoar as técnicas de produção destas, com reprodutibilidade, poderá tornar estas membranas bem sucedidas em aplicações comerciais.

2.5.1.1 MMMs com Zeólitas para Separação de Gases

A combinação polímero-zeólita para formação de membranas é uma excelente possibilidade para resolver as limitações das membranas polimérica e inorgânica. KULPRATHIPANJA *et al.* (1988a, 1988b) foram os primeiros, na UOP (empresa), a introduzirem o termo *Mixed-Matrix Membranes* (MMM), realizando o estudo pioneiro em meados dos anos 1980. As MMMs com zeólitas combinam a seletividade e permeabilidade superiores das zeólitas com o baixo custo e a facilidade de processabilidade das membranas poliméricas, haja vista que é a junção do mecanismo de sorção-difusão das membranas poliméricas, com o mecanismo de peneira molecular (membranas com zeólitas de poros pequeno) ou mecanismo de difusão de superfície (membranas com zeólitas de poros grande) das zeólitas. Portanto, a adição de uma fração pequena de partículas de zeólita na matriz polimérica pode significativamente aumentar a eficiência geral de separação. As propriedades superiores da zeólita na membrana mista dependem da seleção adequada desta como fase dispersa e do material polimérico como fase contínua. Ambos, polímeros elastoméricos (por exemplo, PDMS) (HENNEPE, *et al.*, 1987; JHA e WAY, 2008) e polímeros vítreos (por exemplo, poliamidas, acetato de celulose, poli(sulfona), poli(éter imida), poli(álcool vinílico), Nafion[®], poli(4-metil-2-pentino)) (MAHAJAN e KOROS, 2000; MILLER *et al.*, 2007) foram estudados como matrizes poliméricas para zeólitas.

Vários tipos de zeólitas têm sido estudados como fase dispersa na MMM. Além disso, o desempenho das zeólitas na membrana polimérica é determinado por vários elementos chave, incluindo o tamanho dos poros, dimensão do poro, a forma da estrutura, a composição química (por exemplo, razão Si/Al e cátions), morfologia do cristal e tamanho do cristal (ou partícula). Por exemplo, zeólita 4A é um candidato atraente na fase dispersa da MMM para separação de O₂/N₂ porque a zeólita 4A possui poros de oito anéis com tamanho de poro efetivo de 3,8 Å que fica entre os diâmetros cinéticos das moléculas de O₂ e N₂ de 3,75 e 4,07 Å, respectivamente (MAHAJAN e KOROS, 2002a). Além disso, uma variedade de zeólitas com base em uma composição de aluminosilicatos (MAHAJAN e KOROS, 2000 e 2002b; HUSAIN e KOROS, 2007; WIDJOJO *et al.*, 2008) e outras peneiras moleculares (não sendo zeólitas) tais como aluminofosfatos (AlPO) (MILLER *et al.*, 2006) e silicoaluminofosfato (SAPO) (JHA e WAY, 2008; CIOBANU *et al.*, 2008; HASSE *et al.*, 2003) tem sido utilizada para preparar as MMMs.

Além do tamanho de poro adequado para permitir a permeação seletiva dos gases nas zeólitas, outro fator a ser considerado é o tamanho de partícula da zeólita, que deve estar na escala nanométrica para que minimize a presença de defeitos na MMM. Entretanto, a maioria dos estudos sobre MMM com zeólitas, as partículas são relativamente grandes, com tamanho na escala micrométrica. Somente poucos trabalhos relatam a preocupação com este fato. Por exemplo, MOERMANS *et. al.* (2000) estudaram a incorporação de nano-silicalitos em membranas de PDMS através da dispersão coloidal de silicalito-1.

As composições químicas das zeólitas como a razão Si/Al e o tipo de cátion podem, significativamente, afetar o desempenho da zeólita na MMM. MILLER *et. al.* (2006) descobriram que a baixa razão molar de Si/Al em peneiras moleculares de pequeno poro (não-zeolítico) poderia ser dispersas dentro de uma fase contínua polimérica, formando MMM sem defeitos. Com isso, teve-se um aumento de 10% na seletividade em relação à membrana sem nanopartículas para o CO₂/CH₄, O₂/N₂ e CO₂/N₂.

Algumas destas MMMs mostraram, notavelmente, melhora nas propriedades e ultrapassaram o limite superior da curva feita por Robeson em 1991 e 2008. Apesar dos esforços nas pesquisas, as questões de compatibilidade de materiais e de aderência na interface polímero-zeólita nas membranas ainda não estão completamente resolvidas.

Na Tabela 2.2, encontra-se valores de permeabilidade ao O₂ e seletividade O₂/N₂ em alguns trabalhos da literatura.

Tabela 2.2: Principais trabalhos de separação O₂/N₂ através de membranas de matriz mista

Polímero	Partícula Inorgânica	Resultados		Condições de operação	Referências
		α_{O_2/N_2}	PO_2^*		
6FPAI	TiO ₂	5,0 (4,9) ^a	9,2 (11,2) ^b	T = 35°C; [C] = 7,3%	HU <i>et al.</i> (1997)
PDMS	Silicalite	2 – 2,5	370 - 1000	[C] = 20 e 40% m/m; T = 28°C	TANTEKIN-ERSOLMAZ <i>et al.</i> (2000)
PVA	Zeólita 4A	7,3 – 10,4	0,28 - 45	[C] = 15, 25, 40% m/m T = 35°C; P = 40, 90 psia	MAHAJAN e KOROS (2000)
PI	Zeólita 4A, 5A (Aditivo: TAP - LMWM)	4,2 – 18,2	0,033 – 6,58	[C] = 43% m/m T = 35°C; P = 1 atm	YONG <i>et al.</i> (2001)
Fluorinated PI	ZSM-2 (Aditivo: APTES – Silanação)	4,78	5,73	[C] = 20% m/m	PECHAR <i>et al.</i> (2002)
PSF	Zeólita 4A	5,9 – 7,7	1,3 – 1,8	[C] = 0, 15, 25, 30, 35% m/m T = 25°C; P = 1 atm	WANG <i>et al.</i> (2002)
PI	Zeólita 4A (Aditivo: 1. RDP Firoflex; 2. Di-Butil ftalato; 3.4-Hidroxi Benzofenona – Plastificante)	7,2	4,0	[C] = 15% m/m T = 35°C; P = 40 – 90 psia	MAHAJAN <i>et al.</i> (2002)
PI – 6FDA-6FpDA-DABA	Zeólita ZSM-2	4,78 (4,67) ^a	5,73 (4,55) ^b	[C] = 20% m/m	PECHAR <i>et al.</i> (2002)
PI	TiO ₂	9,5 (9,3) ^a	0,718 (0,166) ^b	[C] = 25% m/m	KONG <i>et al.</i> (2002)
6FDA-6FpDA-DABA-25	TMOS	5,52(5,24) ^a	6,35 (6,50) ^b	[C] = 7,5 % m/m T = 35°C; P _{O₂} = 4 atm	CORNELIUS e MARAND (2002)
Ultem® PEI	Zeólita 4A	12,9 (7,8) ^a	0,28 (0,38) ^b	[C] = 35% vol. T = 35°C	MAHAJAN e KOROS (2002b)
PSf	Zeólita 4A	7,7 (5,9) ^a	1,8 (1,3) ^b	[C] = 25% m/m	WANG <i>et al.</i> (2002)
PI	Sílica	8,7	2,61	T = 35°C	PARK <i>et al.</i> (2003)

Polímero	Partícula Inorgânica	Resultados		Condições de operação	Referências
		$\alpha O_2/N_2$	PO_2^*		
Ultem®	CMS (800-2)	8,0 (7,3) ^a	1,09 (0,38) ^b	[C] _o = 35% vol.; T = 35°C; P _{O2} = 50 psia	VU <i>et al.</i> , (2003)
Ultem®	H-SSZ-13	10,8 (7,8) ^a	0,95 (0,4) ^b	[C] = 14% m/m	KULKARNI <i>et al.</i> (2003)
PDMS	Silicalite-1, NaX, NaA, Grafite	1,8 – 2,2	6,1 – 6,9	[C] = 15, 30, 50% m/m T = 15 - 65°C; P = 1 Atm	CLARIZIA <i>et al.</i> (2004)
PES	Zeólita 3A, 4A, 5A	5,8 – 6,8	0,00308 – 0,77	[C] = 20% m/m T = 35°C; P = 10 atm (O ₂ , N ₂)	LI <i>et al.</i> (2005)
PES	Zeólita 5A	7,4 (5,8) ^a	0,7 (0,47) ^b	[C] _o = 50% m/m	LI <i>et al.</i> (2005)
PES	Zeólita 4A	6,23 – 6,43	0,363 – 0,583	[C] = 20% m/m T = 35°C; P = 10 atm	HUANG <i>et al.</i> (2006)
Teflon AF 1600	Silicalite-1	2,13 – 7,26	0,574 – 8,94	[C] = 29% (350nm), 30,0 , 40,2% m/m (80nm) T = 25 - 85°C; P = 1 bar	GOLEMME <i>et al.</i> (2006)
Poli(imida siloxano)	L	-	10,78 – 44,19	[C] = 0 – 20% m/m T = 35°C; P = 4 atm	PECHAR <i>et al.</i> (2006)
PI	L (Aditivo: APTES – Silanação)	-	10,1	[C] = 20/80% m/m T = 35°C; P = 4 atm	PECHAR <i>et al.</i> (2006)
PMMA	Zeólita 4A (Aditivo: TMOPMA – Silanação)	5,1 – 5,38	0,6 – 2,2	[C] = 20, 33% m/m T = 35°C	HU <i>et al.</i> (2006)
PES	Zeólita 3A, 4A, 5A (Aditivo: APDEMS – Silanação)	6,1 – 7,7	0,3 – 0,7	[C] = 10, 20, 30, 40, 50% m/m T = 35°C; P = 10 atm	LI <i>et al.</i> (2006b)
PDMS	NTC	2,63 (2,7) ^a	36,57 (32,24) ^b	[C] = 2% m/m T = 35°C; P _{O2} = 4 atm	KIM <i>et al.</i> (2006)
PC	Zeólita 4A	8,8 (6,8) ^a	1,77 (1,81) ^b	p _{O2} = 3,7 bar T = 25°C [C] = 20% m/m.	SEN <i>et al.</i> , (2007)
PES	Zeólita 4A	0,936 – 6,34	0,406 - 471	[C] = 20% m/m T = 105°C; P = 10 atm	LI <i>et al.</i> (2007)

Polímero	Partícula Inorgânica	Resultados		Condições de operação	Referências
		α_{O_2/N_2}	PO_2^*		
PVA, Ultem	Zeólita 4A	9,3 - 12	0,35 - 0,6	[C] = 50% m/m T = 35°C; P = 4,5 atm	SHU (2007)
PVA/Ultem®1000	Zeólita 4A	7,2 - 12,5	0,36 - 0,99	[C] = 15, 30, 40% m/m T = 35°C; P = 4,5 atm	HUSAIN e KOROS (2007)
PEEK-WC	Zeólita 4A (Aditivo: APDEMS, DEA - Silanação)	0,94-4,2	-	[C] = 30% m/m; T = 25-65°C; P = 1 atm	CLARIZIA <i>et al.</i> (2008)
PI	ZSM-5	5 - 10,35	1,35 - 3,17	[C] = 10, 20, 30% m/m T = 35°C; P = 1100 Torr	ZHANG <i>et al.</i> (2008)
PES/PI (=50/50% m/m)	Zeólita 4A	0,65 - 4,5	4,2 - 16	[C] = 10 - 50% m/m T = 25°C; P = 1 bar	ISMAIL <i>et al.</i> (2008)
PES/PI (=20/80% m/m)	Zeólita 4A	1,12 - 5,92	12,13 - 74,72	[C] = 20% m/m T = ambiente P = 1 bar	KUSWORO <i>et al.</i> (2008)
Matrimid®	MOF-5	8,4 (7,6) ^a	2,3 (1,9) ^b	P _{o2} = 2 atm T = 35°C; [C] = 10% m/m	PEREZ <i>et al.</i> (2009)
Ultem, Matrimid	MFI	7,8 - 8,5	0,35	[C] = 20, 30, 35% m/m; T = 35°C; P = O ₂ , N ₂ : 4,5 atm	BAE <i>et al.</i> (2009)
PI/PSF (0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0 m/m%)	ZSM-5	1,8501 - 3,0275	0,7275 - 1,3537	[C] = 0, 10, 20% m/m T = 35°C; P = 2 - 5 bars	DOROSTI <i>et al.</i> (2011)
PI, PSF	Silicalite - 1	6,9 - 8,5	2,3 - 2,8	[C] = 4, 8,16% m/m T = 35°C; P = 275 kPa	ZORNOZA <i>et al.</i> (2011)
PEBA	ZSM-5	0,92 - 193	10,5 - 400	[C] = 10, 30% m/m T = 25°C; P = 100kPa	FRIESS <i>et al.</i> (2011)

*Barrer; ^aValores de seletividade dos polímeros sem partículas; ^bValores de permeabilidade de O₂ sem partícula.

2.6 POLÍMEROS ESTUDADOS NESTE TRABALHO

2.6.1 Poliuretano (PU)

Poliuretanos segmentados são copolímeros constituídos por blocos de tamanhos variáveis do tipo $-(AB)_n$, no qual um dos blocos é constituído por um poliéter, poliéster ou hidrocarboneto oligomérico e o outro é formado a partir da reação de um diisocianato com um diol ou diamina de baixa massa molar, como pode ser visualizado pela Figura 2.15. O primeiro bloco, denominado segmento flexível, normalmente possui temperatura de transição vítrea muito baixa, o que confere propriedades elastoméricas ao material na temperatura de trabalho. Nas mesmas condições, o segundo bloco, denominado de segmento rígido, normalmente possui temperatura de transição vítrea elevada e um grau acentuado de cristalinidade, o que confere resistência mecânica ao material (ALMEIDA *et al.*, 2000).

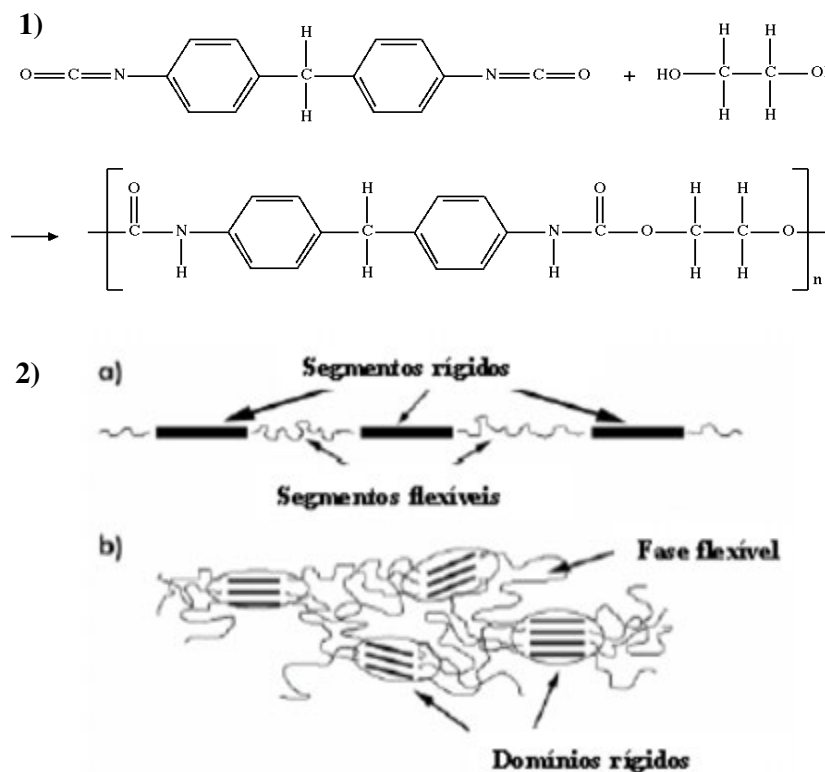


Figura 2.15 1) Representação esquemática da reação de polimerização para a formação de poliuretano. 2) - a) Representação esquemática de uma cadeia de poliuretano segmentado e b) Associação de segmentos rígidos dentro de domínios de morfologia globular. (POLLO, 2008).

A influência dos blocos rígidos na estrutura e propriedades de elastômeros termoplásticos de poliuretano tem sido objeto de muitos estudos nos últimos anos. COOPER e TOBOLSKY (1966) propuseram que as propriedades mecânicas de poliuretanos segmentados lineares são, fundamentalmente, dependentes das características dos domínios formados pelos segmentos rígidos que se comportam como ligações cruzadas virtuais, atuando como reforço da matriz elastomérica. HOLDEN *et al.* (1967) modificaram esta visão estabelecendo que os domínios rígidos não conduziam diretamente ao aumento das propriedades mecânicas mas proporcionavam o entrelaçamento da matriz polimérica elastomérica através da atuação destes como pontos de amarração. CLOUGH e SCHEINEIDER (1968) propuseram que o comportamento dos poliuretanos em blocos constituídos de segmentos de poliéteres ou poliésteres também seria interpretado em termos de reforço causado pela cristalização dos domínios. A partir destes estudos, pode-se afirmar que o comportamento físico dos poliuretanos, e em particular dos elastômeros termoplásticos, baseia-se em morfologia bifásica, na qual os domínios rígidos encontram-se dispersos numa matriz flexível (SHARD *et al.*, 1995). Com isso, torna-se um polímero com propriedades interessantes para a adição de partículas inorgânicas.

2.6.2 Poli(dimetil siloxano) (PDMS)

Polisiloxanos têm sido estudados durante muitos anos. Eles são compostos de átomos de silício ligado ao oxigênio. Silicones são intermediários entre os compostos orgânicos e inorgânicos, especificamente entre os silicatos e os polímeros orgânicos.

O termo "silicone" foi inventado primeiramente pela semelhança estrutural entre R_2SiO e "cetonas" (R_2CO). No entanto, a ligação $Si=O$ é muito instável, ao contrário da ligação $C=O$ das cetonas (MAZUMBER, 2000). O PDMS foi proposto com base na estrutura de repetição da cadeia principal polimérica (Si-O-Si) e tem propriedades dos materiais orgânicos e inorgânicos que proporciona uma vasta gama de aplicações industriais. Esta variação de aplicações é atribuída às propriedades únicas do PDMS, por exemplo, estabilidade térmica e oxidativa, tensão superficial baixa, alta hidrofobicidade, biocompatíveis, inertes, bom isolante elétrico e permeável a vários gases (BRUINS, 1970).

No PDMS, os ângulos de ligação 143° em Si-O-Si e 110° em O-Si-O são significativamente maiores do que o ângulo de ligação tetraédrica de $109,5^\circ$ das cadeias de hidrocarbonetos, sendo visualizados pela Figura 2.16. Isto dá origem a uma estrutura aberta e de baixa barreira para rotação. Portanto, isso explica a sua baixa temperatura de transição vítrea (aproximadamente -125°C) e baixa tensão superficial (aproximadamente $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) (CHEN e GARDELLA, 1994).

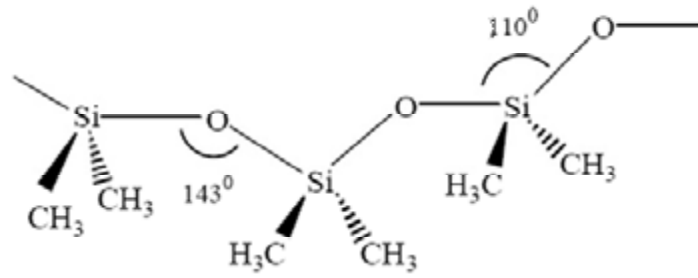


Figura 2.16 Cadeia polimérica de PDMS indicando os ângulos de ligação dos siloxanos da cadeia principal (CHEN e GARDELLA, 1994).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A E 5A COMERCIAIS

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para Z4A e Z5A

Através da microscopia eletrônica de varredura (Quanta 200, FEI Company) foram obtidas as morfologias das partículas Z4A e Z5A comerciais. Para isso, as partículas foram dispersas separadamente em álcool isopropil (isopropílico) e aplicado uma gota em um suporte tipo GRID para a análise no MEV (sem recobrimento com ouro). Usou potência de 20kV e magnitude alta.

3.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Z4A e Z5A

Esta análise é feita em dispositivo acoplado no MEV FEI Company Quanta 200 acoplado, modelo Oxiford Instruments, modelo Penta FETx3. Obtém-se a composição química das zeólitas.

3.1.3 Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS) para Z4A e Z5A

As amostras de zeólitas de 4A e 5A foram dispersas em água através de um sonificador de ponteira (Misonix) na potência de 10 W durante 5 min. A análise foi realizada no equipamento de espalhamento de luz dinâmica da marca Horiba LB-550 em temperatura ambiente. Determinou-se o tamanho médio e a distribuição de tamanho de partículas. Os valores dos índices de refração de todas as amostras foram inseridos no dispositivo.

3.1.4 Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para Z4A e Z5A

A estrutura química das Z4A e Z5A em pó foi investigada através da análise de infravermelho pelo espectrômetro FTIR de refletância total atenuada da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. Os espectros foram determinados através de 6 varreduras na região de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 2 cm^{-1} .

3.1.5 Difração de Raio X (DRX) para Z4A e Z5A

A avaliação da estrutura cristalina das Z4A e Z5A em pó foi investigada através da análise difração de raio X, usando Difratorômetro de raio X Rigaku Miniflex, pertencente ao núcleo de catálise (NUCAT) do PEQ/COPPE/UFRJ, numa faixa de varredura de $2\theta/\theta$ entre 2° e 40° usando $\text{Cu K}\alpha$ (30 kV e 15 mA).

3.1.6 Temperatura Programada de Dessorção (TPD) de N_2 e O_2 nas Z4A e Z5A

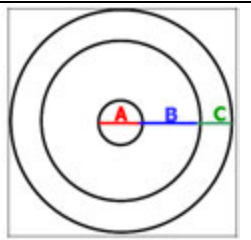
A análise de TPD de N_2 e O_2 nas Z4A e Z5A foi conduzida em uma unidade equipada com microreator de quartzo, controlador de fluxo de gases Matheson 8274, e um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200 conectado em linha. Determinada a massa da amostra em pó foi inserida dentro do reator, cuja temperatura é controlada por um forno. Primeiramente, houve um pré-aquecimento com He puro até 120°C por 30 minutos para a retirada de água e umidade da amostra. Após a etapa inicial, os gases de interesse (nitrogênio e oxigênio) foram alimentados ao reator por 30 minutos à temperatura de 0°C , permitindo adsorção do gás pela amostra. Após este tempo, a amostra foi submetida a um fluxo de gás hélio por 2 horas para retirar as moléculas de gás adsorvidas fisicamente das zeólitas. Em seguida, iniciou-se a análise de termodessorção, com a amostra sendo aquecida à taxa $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 150°C , sob fluxo de hélio ($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). O patamar isotérmico de 150°C foi mantido até a dessorção completa do gás, cujo sinal era monitorado no espectrômetro de massas pelo acompanhamento do fragmento correspondente de cada gás.

3.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTA EM FIBRA OCA COM PELE SELETIVA INTERNA

3.2.1 Materiais para a Síntese de Membranas em Fibra Oca

Os materiais utilizados para a síntese de membranas anisotrópicas compostas de em fibra oca foram os polímeros: Poliuretano (PU 1180) a base de éter, um termoplástico comercial da Basf/Brasil, previamente seco em estufa a 60°C; Poli(éter sulfona) (PES) fornecida pela Basf; Poli(vinil pirrolidona) (PVP) K90 da Fluka; Polidimetilsiloxano (PDMS) preparada a partir da mistura dos reagentes RTV615 A e B (general Eletric – GE) na proporção 1:9. Os solventes foram o Tetrahidrofurano (THF) com 99% de pureza da Vetec, N-metil-pirrolidona (NMP) com 99,5% de pureza da Vetec, álcool isopropílico 99,5% da Vetec, N-hexano 98,5% de pureza, Isooctano da Vetec e água destilada. Além disso, para a fiação das membranas foi usada a extrusora tripla E4 do laboratório de processos de separação com membranas e polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ) cujas dimensões são vistas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Dimensões da extrusora utilizada

EXTRUSORA	A (µm)	B (µm)	C (µm)	
E4	570	1270	2500	

3.2.2 Preparo das Membranas Anisotrópicas Composta em Fibra Oca de Pele Seletiva Interna

Para a formação da fibra oca com pele seletiva interna foi aplicada a metodologia desenvolvida por BRAGA JUNIOR (2011), usando como suporte mecânico polimérico a poli(éter sulfona) (PES) e a pele seletiva o poliuretano (PU). As composições das soluções poliméricas aplicadas são:

- Solução Suporte Microporoso: 20% PES + 7% PVP + 73% NMP (m/m);

- Solução da Pele Interna: 15% PU + 10% THF + 75% NMP (m/m).

As soluções suporte e pele seletiva foram obtidas através de agitação mecânica à temperatura ambiente. Após a montagem do sistema de fiação tripla com imersão em banho de água destilada a 60°C conforme observado na Figura 3.1.

Antes que as fibras pudessem ser produzidas, as soluções suporte e pele foram vertidas em tanques hermeticamente fechados, respectivamente, no qual havia uma fina tela de aço inoxidável, localizada na base do tanque para a solução ser filtrada durante a fiação. A fiação foi conduzida de forma contínua, mas as fibras ocas foram recolhidas de acordo com as condições de fiação descritas na Tabela 3.2. Estas fibras ocas recolhidas seguiram para um banho a 60°C com água destilada durante 12 horas para retirada de solvente residual. Em seguida as fibras foram submetidas ao procedimento de troca de solvente na temperatura ambiente, para evitar a coalescência dos poros do suporte durante a secagem, devido à elevada tensão superficial da água. Nesse procedimento a membrana foi imersa em banho de etanol e posteriormente, imersa em banho de hexano durante 3h em cada banho. Por fim, elas foram secas à temperatura ambiente.

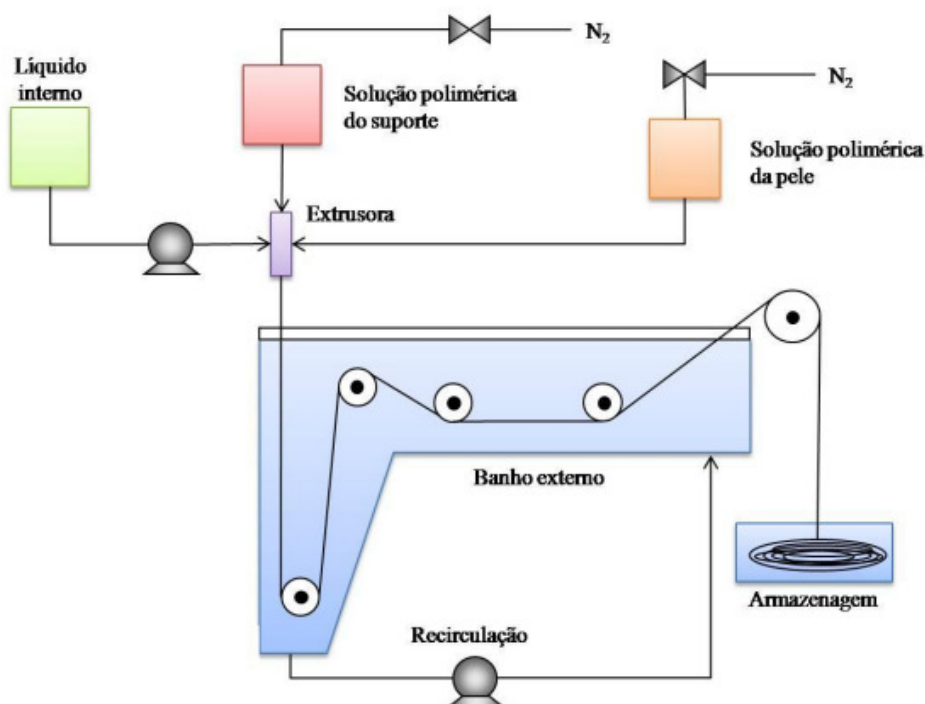


Figura 3.1 Esquema simplificado do sistema de fiação utilizado para o preparo de fibras ocas (BRAGA JUNIOR, 2011).

Tabela 3.2: Condições experimentais da fiação tripla para formação da fibra oca com pele interna, o banho de precipitação com não-solvente a 60 °C e líquido interno usado foi água destilada

Condições	Distância Extrusão-Banho (DEB* - cm)	Pressão Sol. Suporte (bar)	Pressão Sol. Pele (bar)	Vazão Líq. Interno (mL.min ⁻¹)	Velocidade de Fiação (cm.min ⁻¹)
A	5	6,0	0,69	2,5	1665
B	10	6,0	0,69	2,5	1665
C	5	6,0	1,0	2,2	1167
D	10	6,0	1,0	2,2	1167

*DEB - Distância Extrusora Banho

3.2.4 Confeção do Módulo de Fibra Oca das Membranas Anisotrópicas Composta com Pele Seletiva Interna

Para a obtenção das propriedades de transporte nestas membranas em fibra oca, foi construído um módulo com 20 fibras, utilizando-se tubo e conexões de cloreto de polivinila clorados (CPVC) de 22 mm de diâmetro interno da Tigre Aquatherm®, cola epóxi Araldite e as fibras ocas sintetizadas.

A colagem das fibras ocas no tubo de CPVC foi feita com cola epóxi (Araldite) que foi misturada na proporção 1:1 (endurecedor: cola epóxi) e inserida através de uma seringa nas extremidades do módulo. Após a aplicação, a secagem da cola foi realizada em estufa a 60°C por 40 min, nesta etapa cada extremidade do módulo foi colada separadamente.

3.2.5 Recobrimento das Membranas Anisotrópicas Composta em Fibra Oca com Solução de PDMS

Devido a defeitos na superfície da pele seletiva interna, o módulo de fibra oca foi recoberto com uma solução de PDMS 10%(m/m) em isoctano, conforme visualizado na Figura 3.2. Após a imersão das fibras na solução de PDMS, sua remoção foi feita com velocidade controlada. Seguindo para a etapa de evaporação de solvente, o módulo

foi mantido em capela para evaporação lenta do solvente. Esta etapa tem que ser bem controlada, caso contrário defeitos superficiais poderão ser formados.

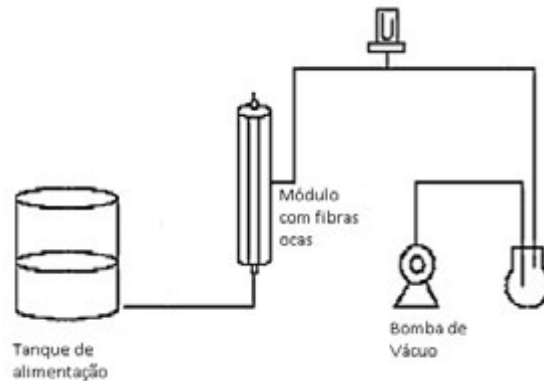


Figura 3.2 Esquema simplificado do processo de recobrimento do módulo de fibra oca com solução de PDMS.

3.2.6 Caracterização das Propriedades de Transporte do Módulo de Fibra Oca das Membranas Anisotrópicas Composta com Pele Seletiva Interna

Na Figura 3.3, observa-se o sistema de permeação de gases com bolhometro acoplado o módulo para verificar as propriedades de transporte, permeabilidade e seletividade das membranas em fibra oca. A alimentação do gás puro é por dentro das fibras ocas, variando a pressão de 0,5, 1, 1,5 e 2 bar. Com isso, a vazão de permeado é determinada pelo bolhometro e com a área de permeação obtém-se o fluxo de permeado conforme a variação da pressão, resultando no coeficiente angular do fluxo de permeado (dJ/dt). Logo, a permeabilidade P/L (unidade GPU - *Gas permeation unit* que é equivalente a $10^6 \text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$) é calculada segundo a equação (3.1). Onde T_{cntp} e P_{cntp} são a temperatura e a pressão nas condições normais de pressão e temperatura, respectivamente, T_{amb} a temperatura ambiente e L a espessura da membrana. Na Tabela 3.3 têm-se os dados necessários para o cálculo da permeabilidade do módulo.

$$P / L = \frac{dJ}{dt} \cdot \frac{T_{cntp}}{T_{amb} \cdot P_{cntp}} \cdot 10^{-6} \quad (3.1)$$

Tabela 3.3: Dados do módulo de fibra de oca para o cálculo da permeabilidade e seletividade

	Módulo
Número de fibras (n)	20
Área de Permeação - A (cm^2)	90,32
Volume do bolhômetro - V_b (mL)	2,0

A área de permeação foi calculada considerando a área média do cilindro de 3 fibras ocas sendo multiplicado pelas 20 fibras inseridas no módulo.

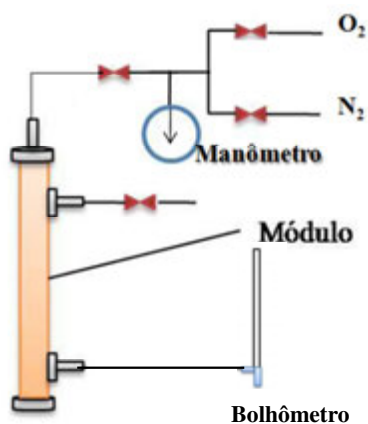


Figura 3.3 Representação esquemática do sistema de permeação de gases com medição pelo bolhômetro acoplado ao módulo de fibra oca.

3.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS MMMs DE PU COM Z4A E Z5A

3.3.1 Materiais para a Síntese das MMMs Planas

Para a produção das membranas de matriz mista foram usados os seguintes materiais: Poliuretano (PU 1180) a base de éter da Basf/Brasil, previamente seco em estufa a 60°C ; Tetrahydrofurano (THF) com 99% de pureza da Vetec; Zeólitas do tipo

4A e 5A da Oxapen; Peróxido de dicumila (DCP) 98% da Sigma Aldrich INC; Polidimetilsiloxano (PDMS) preparada a partir da mistura dos reagentes RTV615 A e B (general Eletric – GE) na proporção 1:9.

3.3.2 Síntese das MMMs Planas

Para a síntese das MMM foram usadas 5 metodologias, buscando avaliar a morfologia e seu desempenho para a separação de gases. A seguir serão descritas as metodologias aplicadas.

3.3.2.1 Metodologia 1 – MT1

A MT1 foi o primeiro método experimental de preparo de MMMs aplicado neste trabalho baseado na simples mistura da solução polimérica e partículas inorgânicas. Obtendo MMMs PU+Z4A e PU+Z5A com 15 e 30% (m/m), tem-se o seguinte procedimento.

As Z4A e Z5A foram secas em estufa a 120°C por 2h e resfriados em dessecador antes de serem adicionadas na solução 6% PU em THF que foi preparada por agitação magnética. Após a solubilização dos *pellets* de PU, Z4A e Z5A nas concentrações de 15 e 30% (m/m), base seca de polímero, foram adicionadas e dispersas pelo sonicador (Misonix) com amplitude de 15, potência de 500W, durante 30 min em temperatura ambiente. As soluções foram espalhadas em placa de teflon para iniciar o processo de secagem através da evaporação do solvente, duração de 12h. Por fim, estas membranas foram armazenadas em dessecador. O mesmo processo foi feito com a membrana de PU puro.

As membranas foram submetidas à análise morfológica pelo MEV, análise estrutural pelo FTIR e DRX, análise térmica pelo DMA e as propriedades de transporte foram obtidas pelo sistema de permeação de gases com transdutor de pressão do laboratório de processos de separação por membranas e polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ) sendo descrito no item 3.4.1.

Pela microscopia eletrônica de varredura (Quanta 200, FEI Company) foram obtidas as morfologias da camada superficial e da seção transversal das membranas densas de PU e das MMMs. Para isso, as amostras foram congeladas em nitrogênio

líquido para minimizar a deformação mecânica durante a fratura da seção transversal. Todas as amostras foram metalizadas por deposição de uma fina camada (300 Å) de ouro em um metalizador a frio (*sputtering*, *Jeol*) para evitar aquecimento excessivo durante a análise. Esta mesma técnica foi usada para obter as morfologias das membranas confeccionadas pelas outras metodologias estudadas neste trabalho.

Informações sobre a estrutura química dos filmes formados foi investigada através da análise de infravermelho (espectrômetro FTIR de refletância total atenuada, Perkin Elmer). Os espectros foram determinados através de 6 varreduras na região entre 4000 e 600 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . O objetivo foi identificar as alterações estruturais na adição das zeólitas na matriz polimérica de PU.

A avaliação da estrutura cristalina das Z4A e Z5A nas membranas foi investigada através da análise difração de raio X, usando Difrátômetro de raio X Rigaku Miniflex, pertencente ao núcleo de catálise (NUCAT) do PEQ/COPPE/UFRJ, numa faixa de varredura de $2\theta/\theta$ entre 2° e 40° usando Cu K α (30kV e 15mA).

Por fim, a análise térmica das membranas foi feita pelo DMA (análise mecânica dinâmica) para obter a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de MMM e membrana de PU. Foi usado o equipamento de análise mecânica dinâmica (modelo DMA 8000) da Perkin Elmer. As amostras foram acondicionadas em uma garra de tensão com frequência de 1 Hz variando a temperatura entre -100 e 100°C, numa taxa de 3°C.min⁻¹.

3.3.2.2 Metodologia 2 – MT2

A MT2 é baseada no método de solução mistura e foi desenvolvido durante o doutorado-sanduíche na *University of Waterloo* no Canadá. Produzindo MMMs de PU+Z4A e PU+Z5A com 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m), tem-se o seguinte procedimento.

As Z4A e Z5A foram secas em estufa a 120°C por 2h. As soluções para a formação das MMMs foram preparadas com a adição de 8%PU em *pellets* no solvente THF e variando a concentração de zeólitas em 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m), base seca de polímero, solubilizando por agitação magnética elevada por 20h em temperatura ambiente. Estas soluções foram imersas num banho com ultrassom por 30min para

promover a retirada de bolhas na temperatura de 15°C. Após esta etapa, as soluções foram espalhadas em placa de vidro e o processo de secagem por evaporação do solvente foi realizada na capela em temperatura ambiente por 3h. Sendo, posteriormente, inserida na estufa a vácuo, temperatura de 55°C por pernoite, para a retirada do solvente residual. Por fim, estas membranas foram armazenadas em dessecador. O mesmo processo foi feito com a membrana de PU puro.

As membranas foram submetidas à análise morfológica pelo MEV e as propriedades de transporte foram obtidas pelo sistema de permeação de gases com o bolhómetro do laboratório de membranas da *University of Waterloo* no Canadá, sendo descrito no item 3.4.2.

3.3.2.3 Metodologia 3 – MT3

A MT3 foi adaptada do protocolo *priming*, método muito usado para evitar aglomeração de zeólitas em polímeros vítreos e foi desenvolvido também durante o doutorado-sanduiche na *University of Waterloo* no Canadá. Produzindo MMMs de PU+Z4A e PU+Z5A com 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m) em base seca de PU, tem-se o seguinte procedimento.

As Z4A e Z5A foram secas em estufa a 120°C por 2h. As zeólitas, nas concentrações propostas, foram adicionadas no solvente THF e dispersas por agitação magnética por 4h em temperatura ambiente. Então, 10% da quantidade total de PU (8% em solução de THF) foram adicionados na solução contendo zeólitas, agitação magnética por 4h, para solubilizar e recobrir as partículas (conceito do *primer*). Após esta etapa, o restante de PU foi adicionado, sendo solubilizado a noite toda por agitação magnética, a temperatura ambiente. Estas soluções foram imersas num banho com ultrassom por 30min para promover a retirada de bolhas na temperatura de 15°C. Por conseguinte, as soluções foram espalhadas em placa de vidro e o processo de secagem por evaporação do solvente foi realizada na capela em temperatura ambiente por 3h. Sendo, posteriormente, inserida na estufa a vácuo, temperatura de 55°C por pernoite, para a retirada do solvente residual. Por fim, estas membranas foram armazenadas em dessecador. O mesmo processo foi feito com a membrana de PU puro.

As membranas foram submetidas à análise morfológica pelo MEV e as propriedades de transporte foram obtidas pelo sistema de permeação de gases com o bolhómetro do laboratório de membranas da *University of Waterloo* no Canadá, sendo descrito no item 3.4.2.

3.3.2.4 Metodologia 4 – MT4

A metodologia MT4 foi adaptada do método desenvolvido por AHMAD e HAGG (2012) para verificar o comportamento das MMM com o tratamento térmico (*annealing*). Além disso, as zeólitas foram calcinadas para a retirada de hidroxilas na superfície delas. Confeccionou-se MMMs de PU+Z4A e PU+Z5A com 35% (m/m) em base seca de PU, sem e com tratamento térmico. Tem-se o seguinte procedimento.

As Z4A e Z5A foram calcinadas em temperatura de 550°C por 16h com taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹, sendo resfriadas em dessecador. As zeólitas foram dispersas em THF através do sonicador (Misonix) por 1 min com amplitude de 60 e potência de 500W. PU foi adicionado em THF, misturando por agitação magnética elevada por 24h e formando uma solução 12% PU. Após esta etapa, as soluções foram espalhadas em placa de teflon e o processo de secagem por evaporação do solvente foi realizada na capela em temperatura ambiente por 3h. As membranas foram inseridas na estufa a vácuo em temperatura ambiente por pernoite, para a retirada do solvente residual. Na última etapa, as MMMs foram aquecidas até a temperatura de 75°C na estufa a vácuo por 1h para o tratamento térmico. Por fim, estas membranas foram armazenadas em dessecador. O mesmo processo foi feito com a membrana de PU puro.

As membranas foram submetidas à análise morfológica pelo MEV e as propriedades de transporte foram obtidas pelo sistema de permeação de gases com transdutor de pressão do laboratório de processos de separação por membranas e polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ) sendo descrito no item 3.4.1.

3.3.2.5 Metodologia 5 – MT5

A metodologia MT5 foi desenvolvida, como base no método aplicado por OLIVEIRA (2012) para verificar o comportamento das MMM após o processo de reticulação com peróxido de dicumila (DCP), promovendo a diminuição da mobilidade

segmental da cadeia polimérica e, conseqüentemente, podendo aprimorar a seletividade das MMMs. Além disso, as zeólitas foram calcinadas para a retirada de hidroxilas na superfície delas. Confeccionou-se MMMs de PU+Z4A e PU+Z5A com 30% (m/m) de zeólita e 10 e 30% de DCP, ambas em base seca de PU. Tem-se o seguinte procedimento.

As Z4A e Z5A foram calcinadas em temperatura de 550°C por 16h com taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹. As zeólitas foram dispersas em THF através do sonicador (Misonix) por 1 min com amplitude de 60, potência de 500 W. PU foi adicionado em THF, misturando por agitação magnética elevada por 24h e formando uma solução 12% PU. Foi feito soluções de 10 e 30% de DCP em THF (agitação magnética por 5 min), sendo, posteriormente adicionados nas soluções de PU+zeólitas, misturando por 5 min em agitação magnética a temperatura ambiente. Após esta etapa, as soluções foram espalhadas em placa de teflon e o processo de secagem por evaporação do solvente foi em estufa com ambiente de N₂ por 24h na temperatura ambiente.

Para o processo de reticulação, as MMMs foram aquecidas até a temperatura de 170°C na estufa em ambiente de N₂ por 3h. Por fim, estas membranas foram armazenadas em dessecador. O mesmo processo foi feito com a membrana de PU puro.

As membranas foram submetidas à análise morfológica pelo MEV e as propriedades de transporte foram obtidas pelo sistema de permeação de gases com transdutor de pressão do laboratório de processos de separação por membranas e polímeros (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ) sendo descrito no item 3.4.1.

3.4 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DAS MMMs PLANAS

3.4.1 Sistema de Permeação de Gases com Transdutor de Pressão (TP)

As propriedades de transporte das membranas de matriz mista planas foram analisadas através de testes de permeação ao O₂ (White Martins, 99,8% em massa) e N₂ (AGA, 99,9% em massa). Os experimentos de permeação foram realizados em uma unidade de permeação de gases padrão do laboratório, conforme ilustrado na Figura 3.4, os resultados obtidos foram em triplicata.

Mantendo a pressão de alimentação constante, a permeabilidade dos gases puros é obtida através do aumento da pressão no lado do permeado. A pressão nesse lado é convertida em sinal elétrico (miliamperímetro-mA) com o auxílio de um transdutor de pressão (Cole-Parmer, modelo 206). A unidade de permeação de gases foi previamente caracterizada com auxílio de uma membrana de polidimetilsiloxano (PDMS), cujos valores de permeabilidade e seletividade estão estabelecidos na literatura.

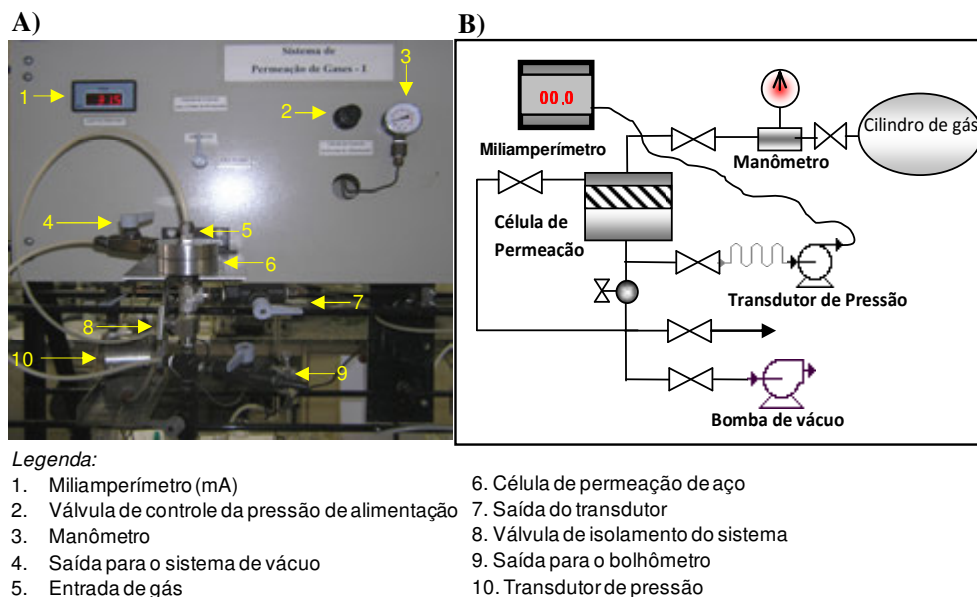


Figura 3.4 Fotografia (A) e fluxograma (B) do sistema de permeação de gases com transdutor de pressão (TP) utilizado nos testes de permeação.

Inicialmente, a espessura da membrana preparada foi medida com um micrômetro (Mitutoyo). Em seguida, a membrana foi transferida para a célula de permeação, que foi hermeticamente fechada. Foi aplicado vácuo (bomba de vácuo Edwards E2M-1), por alguns minutos, para evitar contaminação com outros gases que pudessem estar presentes na linha. Então, a pressão de alimentação foi ajustada ao valor desejado. No lado do permeado, a pressão atmosférica foi restabelecida através da passagem do gás de interesse.

Durante a permeação, os dados de corrente elétrica relativos à variação de pressão do permeado foram armazenados em um sistema de aquisição de dados (IQ Logger VmA-40). A permeabilidade foi calculada ao final dos testes, considerando uma área de permeação igual a $6,6 \text{ cm}^2$. A pressão de alimentação aplicada nos testes foi de 4,0 bar em temperatura ambiente. A espessura média das MMMs se encontra nas

Tabelas 3.4 e 3.5 para as metodologias MT1, MT4 e MT5, sendo que foram feitas 5 medições de espessura em cada membrana.

Tabela 3.4: Espessura média das MMMs produzidas pelas metodologias MT1 e MT4.

Concentração de Zeólitas (% m/m)	ESPESSURA MÉDIA (µm)					
	MT1		MT4			
	PU+Z4A	PU+Z5A	PU+Z4A ST ¹	PU+Z4A TT ²	PU+Z5A ST ¹	PU+Z5A TT ²
0	120	120	240	240	240	240
15	220	175	-	-	-	-
30	170	240	-	-	-	-
35	-	-	320	250	350	160

¹Sem tratamento térmico; ²Com tratamento térmico.

Tabela 3.5: Espessura média das MMMs produzidas pela metodologia MT5.

Concentração de Zeólitas (% m/m)	ESPESSURA MÉDIA (µm)			
	MT5			
	PU+Z4A 10%DCP ³	PU+Z4A 30%DCP ³	PU+Z5A 10%DCP ³	PU+Z5A 10%DCP ³
0	190	180	190	180
30	330	205	290	220

³Peróxido de dicumila.

3.4.1.1 Determinação da Permeabilidade e Seletividade

Considerando o escoamento unidirecional do gás através da membrana, a permeabilidade (P) pode ser descrita pela Equação (3.2).

$$P = \frac{J}{\Delta p / l} \quad (3.2)$$

onde J é o fluxo do gás através da membrana, Δp é a diferença de pressão e l é a espessura da membrana. A unidade mais utilizada para a permeabilidade é o Barrer (correspondente a $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$).

Considerando que no lado do permeado possa ser admitido o comportamento ideal dos gases, o fluxo normalizado para as condições normais de temperatura e pressão pode ser calculado conforme apresentado na Equação (3.3).

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A} = \frac{dn}{dt} \left(\frac{T_{CNTP} R}{P_{CNTP}} \right) \frac{1}{A} \quad (3.3)$$

onde A é a área de permeação, R é a constante dos gases, T_{CNTP} e P_{CNTP} são os valores de temperatura e pressão nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), dn/dt é a variação no número de moles do gás por tempo e dV/dt é a variação do volume permeado de gás por tempo.

A variação do número de mols, dn/dt , pode ser calculada considerando comportamento ideal para o gás que ocupa o permeado, cujo volume é conhecido (V_s), conforme a Equação (3.4).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} \frac{V_s}{T_{AMB} R} \quad (3.4)$$

onde T_{AMB} é a temperatura ambiente e dp/dt é a variação da pressão com o tempo, determinada a partir da curva de calibração para o sistema, em que o sinal elétrico (mA) é convertido em pressão. V_s é volume do sistema, calculado como indicado no item 3.4.1.3. A substituição destas equações na Equação (3.2) resulta na Equação (3.5).

$$P/l = \frac{dp}{dt} \left(\frac{V_s}{A \Delta p} \right) \left(\frac{T_{CNTP}}{T_{AMB} P_{CNTP}} \right) \quad (3.5)$$

A seletividade ideal (α_{ij}) é calculada a partir da razão entre as permeabilidades dos gases puros, conforme apresentado na Equação (3.6).

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3.6)$$

3.4.1.2 Determinação da Curva de Calibração

A calibração do sistema de permeação de gases foi determinada pela medição da variação da pressão em um manômetro do tipo coluna d'água, conectado no lado do permeado da célula de permeação hermeticamente fechada e sem membrana. A variação de pressão (p) do sistema, dada pelo deslocamento da água na coluna, promoveu a alteração no sinal (s) do miliamperímetro que está conectado ao transdutor de pressão, foi feita 3 medições. Portanto, obteve-se a inclinação da reta ds/dp que é usado para converter o sinal do miliamperímetro em pressão. Na Figura 3.5 temos a curva de calibração do sistema.

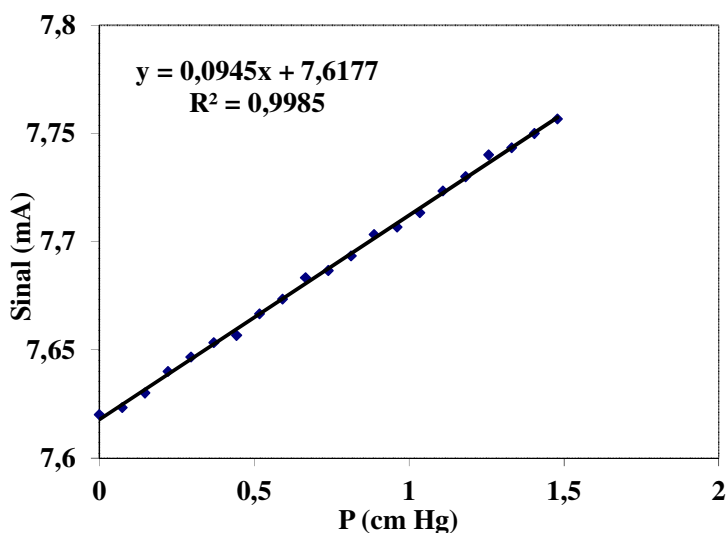


Figura 3.5 Curva de calibração do sistema de permeação de gases.

3.4.1.3 Determinação do Volume do Sistema (V_s)

A determinação do volume do sistema foi realizada através da permeação de nitrogênio numa membrana porosa de poli(éter sulfona). A pressão de alimentação foi variada de 1 a 5 bar, sendo que o fluxo correspondente foi medido por meio de um medidor de vazão por deslocamento de bolhas (bolhômetro), conectado na saída do permeado, medido 3 vezes para cada pressão. Então, pela variação de fluxo do gás com a pressão aplicada, obtemos a inclinação da reta dJ/dp .

Para obter dp/dt , sabe-se que a variação de sinal elétrico que está relacionada à variação de pressão do permeado com o tempo, detectado pelo transdutor de pressão. Logo, obtemos a inclinação da reta ds/dt , que dividindo pelo valor da inclinação da reta ds/dp dada pela calibração do sistema, origina o valor do dp/dt , sendo aplicado na Equação (3.7), que é a equação do volume do sistema (V_s).

$$V_s = A.P.P_{CNTP} \cdot \frac{dJ}{dp} \cdot \frac{1}{dp/dt} \quad (3.7)$$

Para o sistema de permeação de gás com transdutor de pressão (TP) o valor determinado para o volume do sistema foi de aproximadamente 22 cm³.

3.4.2 Sistema de Permeação de Gases com Bolhómetro

Na Figura 3.6, observa-se o sistema de permeação de gases com bolhómetro usado nas membranas produzidas pela metodologia MT2 e MT3 na *University of Waterloo* no Canadá para avaliar as propriedades de transporte, permeabilidade e seletividade das MMMs. A alimentação dos gases puros O₂ e N₂ foi variando a pressão de 4, 6 e 8 bar (temperatura ambiente). Com isso, a vazão de permeado é determinada pelo bolhómetro, medindo pela variação de volume de 2 mL (resultados em triplicata). Sabendo a área de permeação (21,24 cm²) obtém-se o fluxo de permeado conforme a variação da pressão, resultando no coeficiente angular do fluxo de permeado (dJ/dt). Logo, a permeabilidade (em barrer) é calculada segundo a equação (3.1). Onde T_{cnp} e P_{cnp} são a temperatura e a pressão nas condições normais de pressão e temperatura, respectivamente, T_{amb} a temperatura ambiente e L a espessura média das MMMs (5 medições em cada membrana) conforme descrito na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Espessura média das MMMs produzidas pelas metodologias MT2 e MT3

Concentração de Zeólitas (% m/m)	ESPESSURA MÉDIA (μm)			
	MT2		MT3	
	PU+Z4A	PU+Z5A	PU+Z4A	PU+Z5A
0	174	174	130	130
10	140	175	122	127
20	156	210	150	145
30	127	160	172	250
40	188	176	158	120
50	192	202	225	186

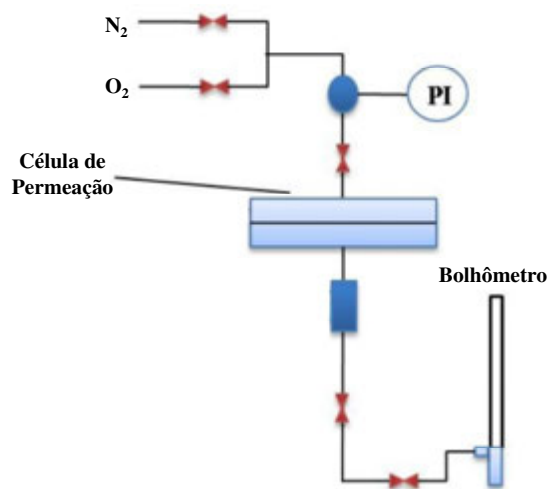


Figura 3.6 Representação esquemática do sistema de permeação de gases com medição pelo bolhômetro da *University do Waterloo* no Canadá.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INTRODUÇÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa foram divididos em 3 partes, relativas às principais etapas do trabalho. Na PARTE 1 apresenta-se a caracterização das partículas de zeólitas comerciais que foram usadas para produção das membranas de matriz mista. Na PARTE 2, avaliou-se uma metodologia de formação de membranas anisotrópicas composta do tipo fibra oca de PU/PES para permeação de gases, caracterizando as propriedades de transporte. A PARTE 3 discute a caracterização das MMMs produzidas com matriz polimérica de PU e partículas de zeólitas 4A e 5A, envolvendo a avaliação morfológica, estrutural, térmica e das propriedades de transporte.

4.2 PARTE 1: CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A e 5A

As caracterizações das zeólitas 4A e 5A comerciais da Oxapen foram realizadas com o intuito de melhor conhecer estas partículas para a incorporação na matriz polimérica. As técnicas usadas para a caracterização das zeólitas foram: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de varredura (EDS, inglês), espalhamento dinâmica de luz (DLS, inglês) para obter a distribuição e tamanho de partícula, espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, inglês), difração de raio X (DRX), dessorção (ou termodessorção) à temperatura programada (TPD) de O₂ e N₂. Estas técnicas buscam analisar a estrutura, composição, morfologia e interação das partículas para aplicação como peneiras moleculares em separação de gases.

4.2.1 MEV das zeólitas 4A e 5A

As amostras de Z4A e Z5A foram dispersas separadamente em álcool isopropil (isopropílico), aplicando-se em seguida uma gota em um suporte tipo GRID (suporte em grade) para a análise no MEV. A potencia aplicada foi de 0,5kV e magnitude alta.

Através da Figura 4.1 (A) e (B), observam-se partículas de zeólita aglomeradas e cristais bem formados.

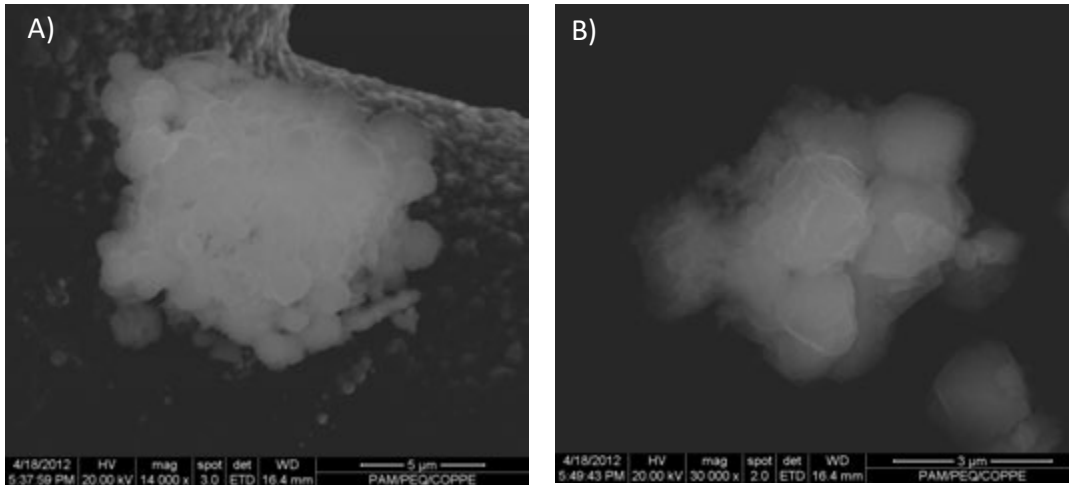


Figura 4.1 Fotomicrografias de MEV das partículas aglomeradas de A) Zeólita 4A e B) Zeólita 5A.

4.2.2 EDS das zeólitas 4A e 5A

O EDS foi feito em conjunto com as fotomicrografias de MEV das zeólitas e a Figura 4.2 apresenta os espectros com a composição química presente nas zeólitas 4A e 5A. Através desta análise pode se obter, qualitativamente, a razão de Si/Al que para ambas as partículas foram praticamente 1, ou seja baixa concentração de Si. Este valor é típico de zeólitas tipo A, sendo caracterizado por ter maiores concentrações de cátion e melhorar as propriedades de adsorção em termos de capacidade, tamanho de poro e sistemas de canais tridimensionais. Além disso, proporciona grande heterogeneidade superficial com uma superfície hidrofílica fortemente seletiva (KULPRATHIPANJA, 2010).

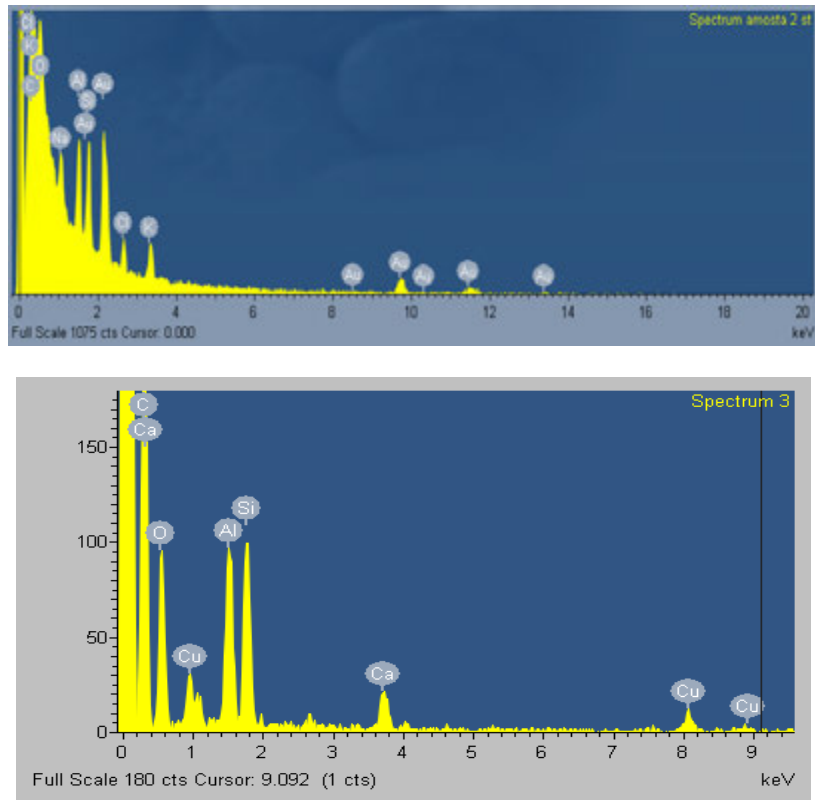


Figura 4.2 Espectros de energia dispersiva de varredura das partículas a) Zeólita 4A e b) Zeólita 5A. Gráficos obtidos diretamente do equipamento de MEV

4.2.3 Distribuição de tamanho de partículas das zeólitas 4A e 5A

Para obter a distribuição e tamanho das partículas de Z4A e Z5A foi usado o equipamento de espalhamento de luz dinâmica da marca Horiba. Através das curvas de distribuição de tamanho de partícula das Z4A e Z5A da Figura 4.3, observa-se uma distribuição estreita de tamanhos e os resultados do tamanho de partícula podem ser visto na Tabela 4.1, confirmando suas dimensões nanométricas.

Tabela 4.1: Tamanho médio de partícula das Z4A e Z5A com o desvio padrão e a variância

PARTÍCULAS	TAMANHO MÉDIO DA PARTÍCULA (nm)	DESVIO PADRÃO (nm)	VARIÂNCIA (nm ²)
Z4A	48	14	196
Z5A	60	14	207

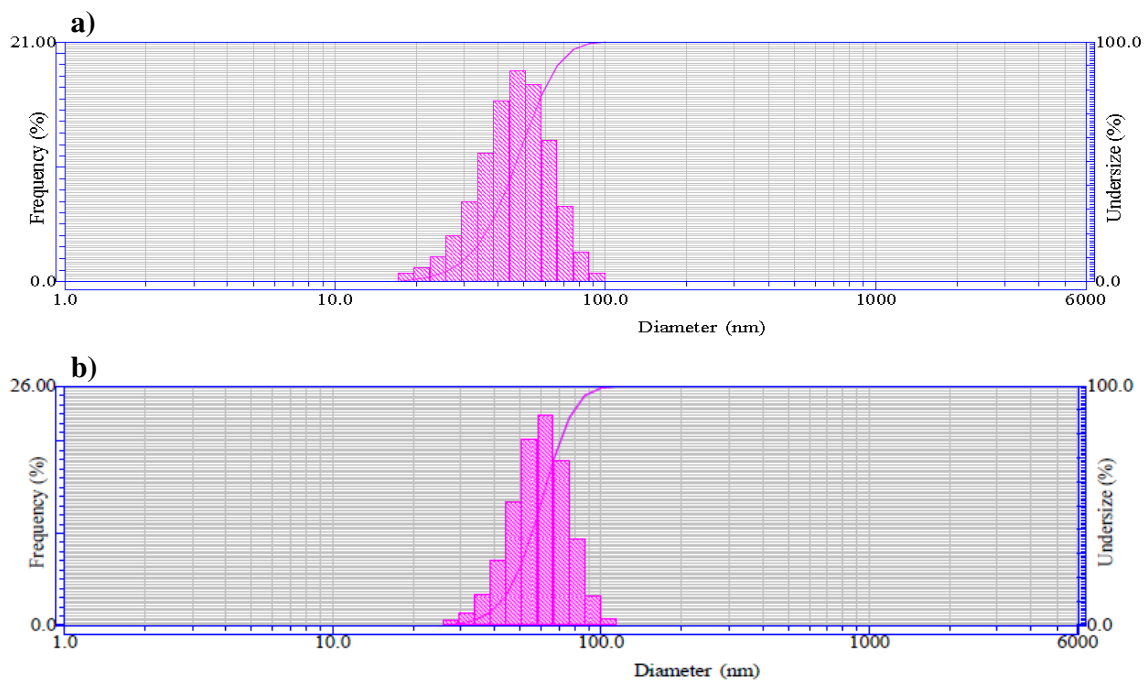


Figura 4.3 Distribuição de tamanho de partícula a) Zeólita 4A e b) Zeólita 5A. Gráfico obtidos diretamente do equipamento DLS Horiba.

4.2.4 FTIR das zeólitas 4A e 5A

A Figura 4.4 apresenta os espectros de FTIR das zeólitas 4A e 5A comerciais em pó. Pode ser observado que as bandas em destaque referem-se às regiões que identificam as zeólitas LTA. Então, na região entre $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ são bandas características das vibrações de alongamento e deformação do H-O-H da molécula de água absorvida nas cavidades das zeólitas LTA e também das interações Si-OH e Si-OH-Al. A banda em 1650 cm^{-1} caracteriza-se pelo alongamento e deformação angular das moléculas hidroxila da água. Além disso, na região das bandas $980-960 \text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda intensa devido à vibração de alongamento assimétrico de T-O-T, onde T pode ser Si ou Al. Por fim, as bandas de flexão e vibração encontradas no espectro da zeólita 5A são semelhantes das zeólitas 4A, aparecendo algum deslocamento ou bandas leves devido à troca iônica (PEÑA e RONDÓN, 2013).

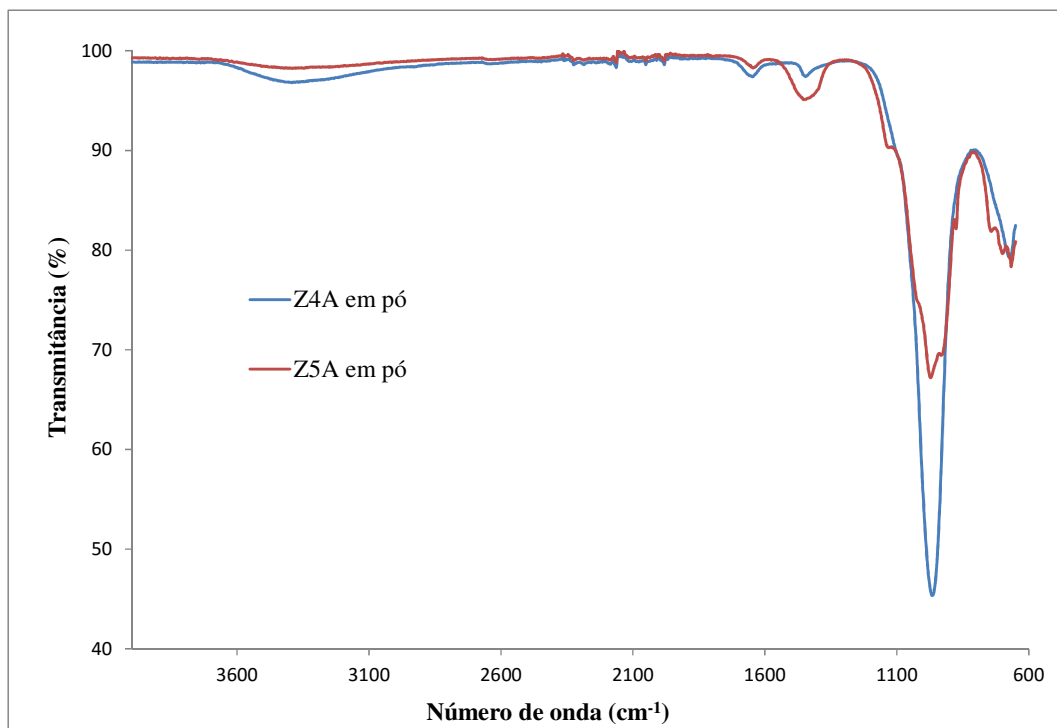


Figura 4.4 Espectros de FTIR para as zeólitas 4A e 5A comerciais.

4.2.5 DRX das zeólitas 4A e 5A

Através da análise de DRX nas partículas de zeólitas avaliou-se, de modo comparativo, o difratograma padrão de uma zeólita do tipo LTA (tipo A) com os difratogramas das zeólitas comerciais usadas (Z4A e Z5A). Na Figura 4.5 observa-se, pela posição dos picos, que as zeólitas comerciais são do tipo LTA, tendo uma variação na sua composição, como sugere as diferenças na intensidade dos picos. Além disso, os cristais formados das partículas comerciais são menores e mais deformados, como evidencia a presença de picos mais amplos do que da partícula de referência (KULPRATHIPANJA, 2010).

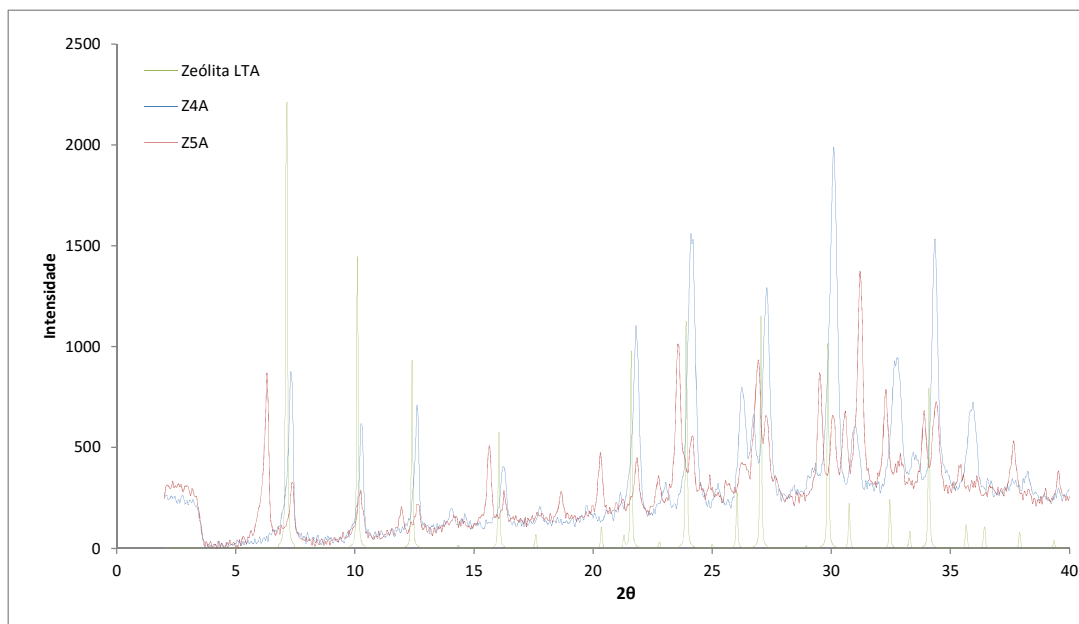


Figura 4.5 Difratogramas das partículas de Z4A, Z5A comerciais e da zeólita LTA do livro de TREACY e HIGGINS (2001).

4.2.6 TPD de N₂ e O₂ da zeólita 4A

Para verificar a interação entre a zeólita 4A e os gases N₂ e O₂ foi realizada uma análise de termodessorção, uma técnica frequentemente utilizada na caracterização de espécies adsorvidas em catalisadores. Esta análise não foi realizada para a zeólita 5A.

Na Figura 4.6, tem-se o perfil de dessorção de N₂ e O₂, cuja variação de temperatura foi de 0°C a 150°C. Pode-se observar que não houve dessorção expressiva de N₂ e O₂. Mas, a adsorção de oxigênio ocorreu preferencialmente. Além disso, o nitrogênio dessorve em temperatura menor do que o oxigênio (34 °C e 88 °C, respectivamente). Esta interação maior do nitrogênio pela partícula de zeólita se deve pelo momento quadrupolar da molécula de N₂ (SHARMA *et al.*, 2012).

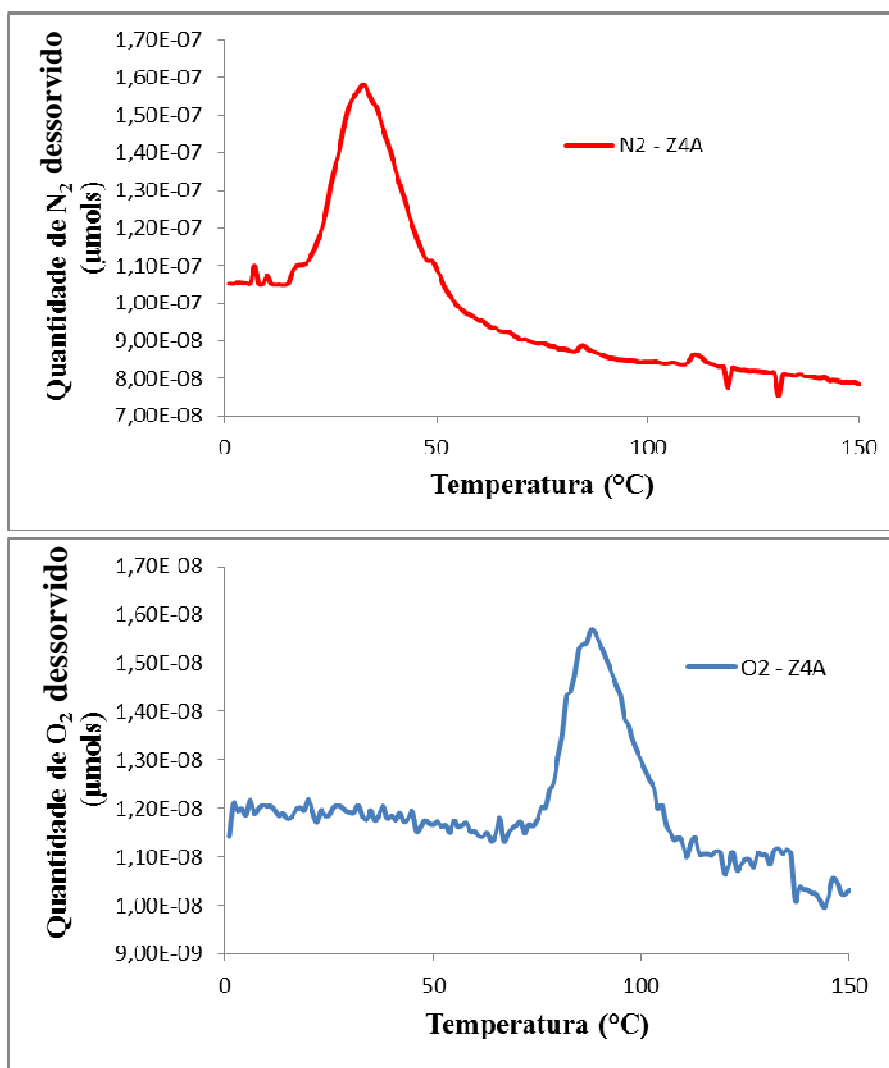


Figura 4.6 Curvas de dessorção de N₂ e O₂ pela técnica de TPD realizadas na zeólita 4A.

As análises para caracterizar estas partículas comerciais serviram para confirmar a estrutura das zeólitas 4A e 5A, permitindo melhor entendimento sobre o comportamento das membranas de matriz mista, através das metodologias aplicadas para o preparo e também as caracterizações estruturais, morfológicas e térmicas.

4.3 PARTE 2: CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE FIBRA OCA ANISOTRÓPICAS COMPOSTA COM PELE SELETIVA INTERNA

4.3.1 Caracterização Morfológica - MEV

Como parte da aplicação de membranas para separação de gases, produziu-se membranas anisotrópicas composta em fibra oca, devido a grande vantagem de que o módulo de fibra oca tem maior relação área/volume do que qualquer outro formato de membranas para aplicação comercial. Neste sentido, buscou-se aprimorar a técnica de preparação de membranas em fibra oca com pele seletiva interna, usando como pele o poliuretano, polímero aplicado para o desenvolvimento de membranas de matriz mista.

A técnica aplicada para a formação de membranas anisotrópicas compostas em fibra oca foi o banho de imersão-precipitação através da fiação tripla cuja técnica promove a extrusão simultânea de duas soluções poliméricas: solução suporte (membrana polimérica para suporte mecânico microporoso) e solução da formação da pele (membrana polimérica para obter a pele seletiva). A maioria dos trabalhos da literatura para extrusão simultânea de duas soluções poliméricas utiliza a camada seletiva na parte externa da fibra e o suporte poroso na parte interna. No entanto, quando a alimentação é feita pela parte externa da fibra, pode haver colapso da estrutura, devido à pressão elevada aplicada. Assim, a formação de fibra oca com pele seletiva interna seria a mais indicada. Além disso, a integridade da pele seletiva interna formada é preservada.

Segundo BRAGA JUNIOR (2011), o preparo de fibras ocas sem defeitos para separação de gases ainda é um desafio, sendo que a maioria dos trabalhos utiliza algum tipo de pós-tratamento para reduzir a presença de possíveis defeitos, tal como o recobrimento da membrana com outro material, mais permeável, com a finalidade de bloquear defeitos superficiais. O surgimento de defeitos na camada seletiva das fibras pode ser provocado por inúmeras causas. Para o sistema investigado, o cisalhamento da pele da fibra nascente com as partes móveis do banho de fiação, assim como a aderência entre as fibras durante o recolhimento são os principais fatores que podem provocar defeitos.

Para a formação da fibra oca com pele seletiva interna foi aplicada a metodologia desenvolvida por BRAGA JUNIOR (2011), usando como suporte

mecânico polimérico a poli(éter sulfona) (PES) e a pele seletiva o poliuretano (PU). As soluções poliméricas aplicadas são:

- Solução Suporte Microporoso: 20% PES + 7% PVP + 73% NMP (m/m);
- Solução da Pele Interna: 15% PU + 10% THF + 75% NMP (m/m).

Os solventes orgânicos utilizados foram Tetrahidrofurano (THF) e N-metil pirrolidona (NMP), além do poli(vinil pirrolidona) que possui elevada massa molar e características anfífilas, sendo miscível tanto na fase polimérica quanto nos componentes do banho de precipitação. Estas características afetam o mecanismo de separação de fase e a velocidade de precipitação, tendo como consequências principais a redução na formação de macrovazios e a geração de poros interconectados (BRAGA JUNIOR, 2011). A formação da fibra oca foi realizada nas condições de fiação informadas na Tabela 3.2, localizado no capítulo de materiais e métodos.

Nas Figuras 4.7 a 4.10 são apresentadas as fibras ocas produzidas com o intuito de aprimorar a técnica e condições propostas por BRAGA JUNIOR (2011). Logo, o banho de precipitação para a formação da fibra composta foi água aquecida a 60°C, permitindo o fluxo de saída do solvente da solução da pele para o líquido interno, acelerando a sua precipitação. Além disso, para o líquido interno também foi usada água destilada na temperatura ambiente, que também promove uma aceleração na precipitação da pele interna, evitando a formação de macroporos e melhorando a aderência entre o suporte microporoso e pele interna. Por fim, outro parâmetro que influencia na formação da fibra oca é a DEB (distância extrusora banho) que afeta o tempo de exposição da solução com o ambiente, dependendo da DEB pode acelerar ou não o início da precipitação do suporte.

As fibras ocas anisotrópicas produzidas pela condição A estão apresentadas na Figura 4.7. Pode-se observar em A1 e A2 a pele seletiva de PU com presença de vazios, que também é observado na Figura 4.8 B1 e B2 (condição B). Este efeito provavelmente se deve à menor pressão aplicada da solução interna (0,69 bar), o que produz uma pele interna com menor espessura e conseqüentemente menor quantidade de polímero, ocasionando mais defeitos devido à intensidade da frente de precipitação no banho a 60°C, e pelo fato de o líquido interno ser água.

Nas Figuras 4.7 A3, A4 e A5, e nas Figuras 4.8 B3, B4 e B5 observa-se as fibras ocas ficaram bem formadas, com os suportes macroporosos morfologicamente

exercendo a função estrutural para a pele interna, com boa adesão e formando uma espessura média de 2,5 μm . Além disso, nas Figuras 4.7 A6 e 4.8 B6, pelas fotomicrografias da superfície do suporte macroporoso, pode ser visualizada certa densificação desta superfície. Esta densificação pode ter sido provocada pela composição da solução suporte, gerando no processo de imersão-precipitação um fluxo de entrada de não-solvente na solução muito menor do que o fluxo de saída de solvente (WIENK *et al.*, 1996).

Para as Figuras 4.9 e 4.10 (condição C e D, respectivamente), as fibras ocas formadas tiveram morfologia adequada (C3, C4 e D3, D4). Além disso, a pressão da solução interna aplicada foi 1,0 bar, promovendo um aumento da espessura da pele para um valor médio de 5,10 μm (C5 e D5) e, conseqüentemente, formou-se uma aparente pele interna densa (C1, C2 e D1, D2). Para as fotomicrografias C6 e D6, houve o mesmo comportamento avaliado nas Figuras 4.7 A6 e 4.8 B6. De modo geral, em todas as condições houve boa adesão da camada de PU no suporte de PES.

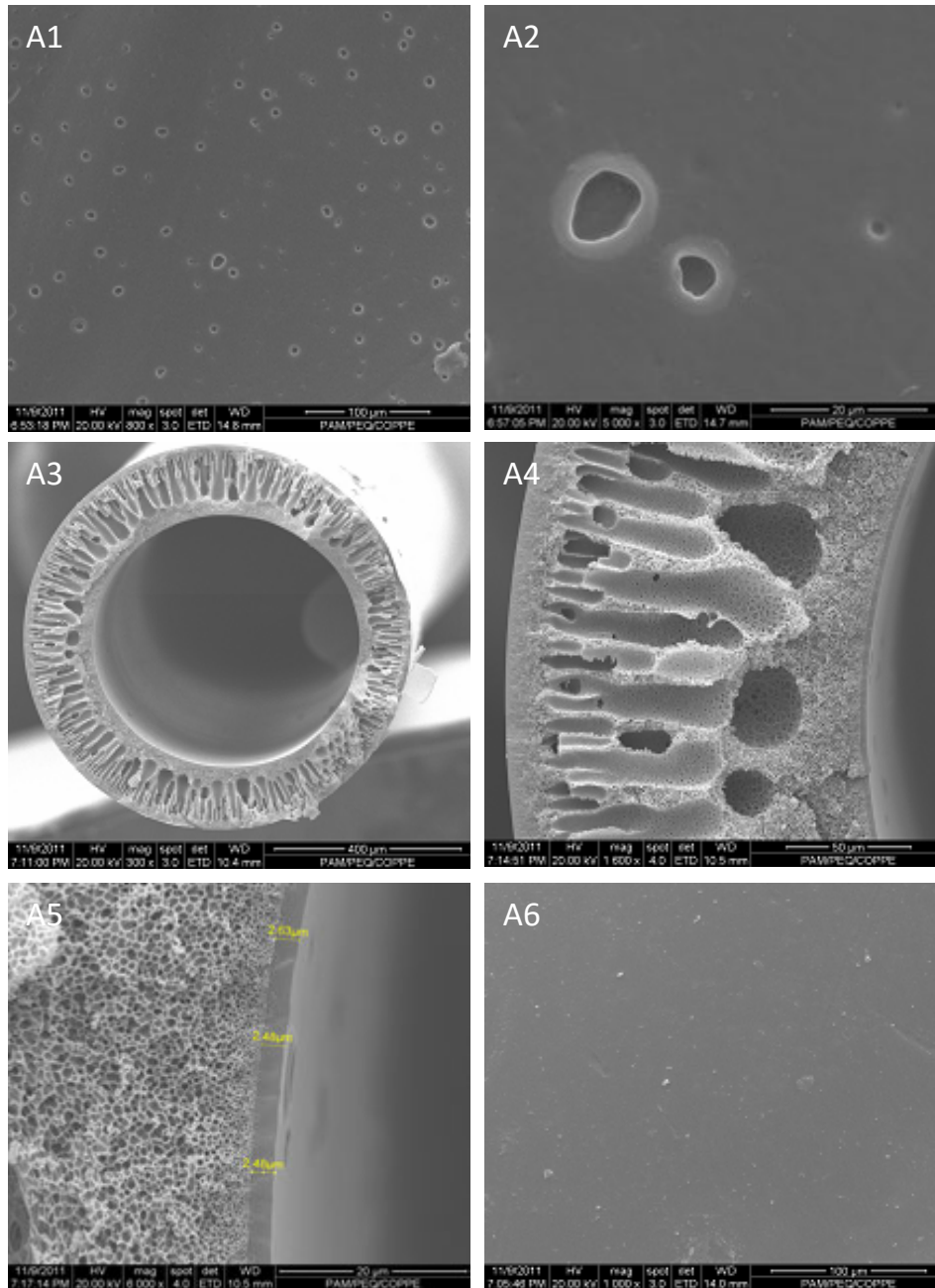


Figura 4.7 Fotomicrografias das membranas de PU/PES pela Condição A - pressão da solução suporte de 6,0 bar, pressão da solução da pele de 0,69 bar, banho aquecido a 60°C e DEB de 5 cm. A1 - Superfície Interna, PU; A2 – Detalhe da superfície interna; A3 – Seção transversal da fibra oca; A4 – Detalhe da seção transversal da fibra oca; A5 – Detalhe da seção transversal aderência pele e suporte; A6 - Superfície Externa, PES.

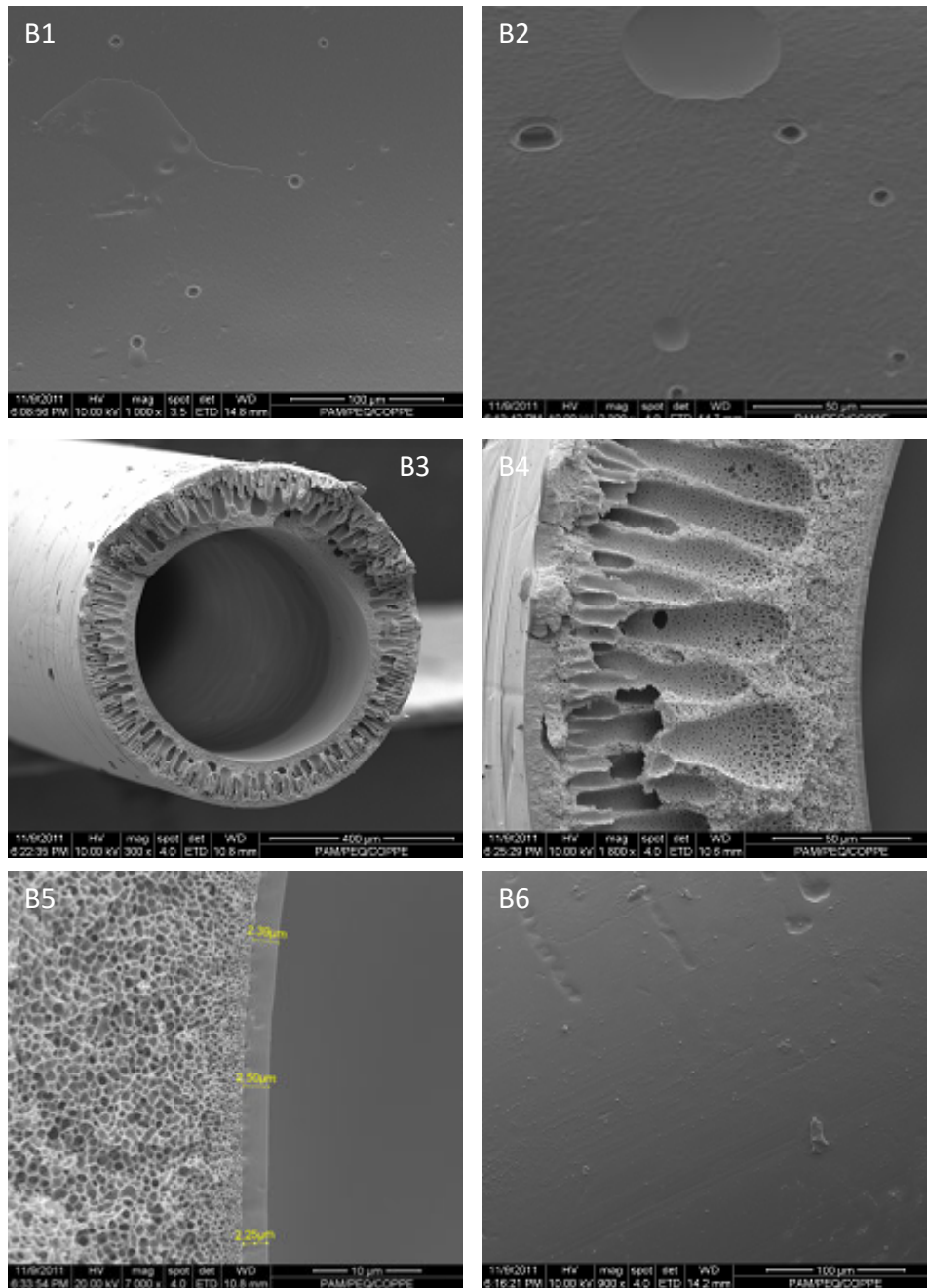


Figura 4.8 Fotomicrografias das membranas de PU/PES pela Condição B - pressão da solução suporte de 6,0 bar, pressão da solução da pele de 0,69 bar, banho aquecido a 60°C e DEB de 10 cm. B1 - Superfície Interna, PU; B2 – Detalhe da superfície interna; B3 – Seção transversal da fibra oca; B4 – Detalhe da seção transversal da fibra oca; B5 – Detalhe da seção transversal aderência pele e suporte; B6 - Superfície Externa, PES.

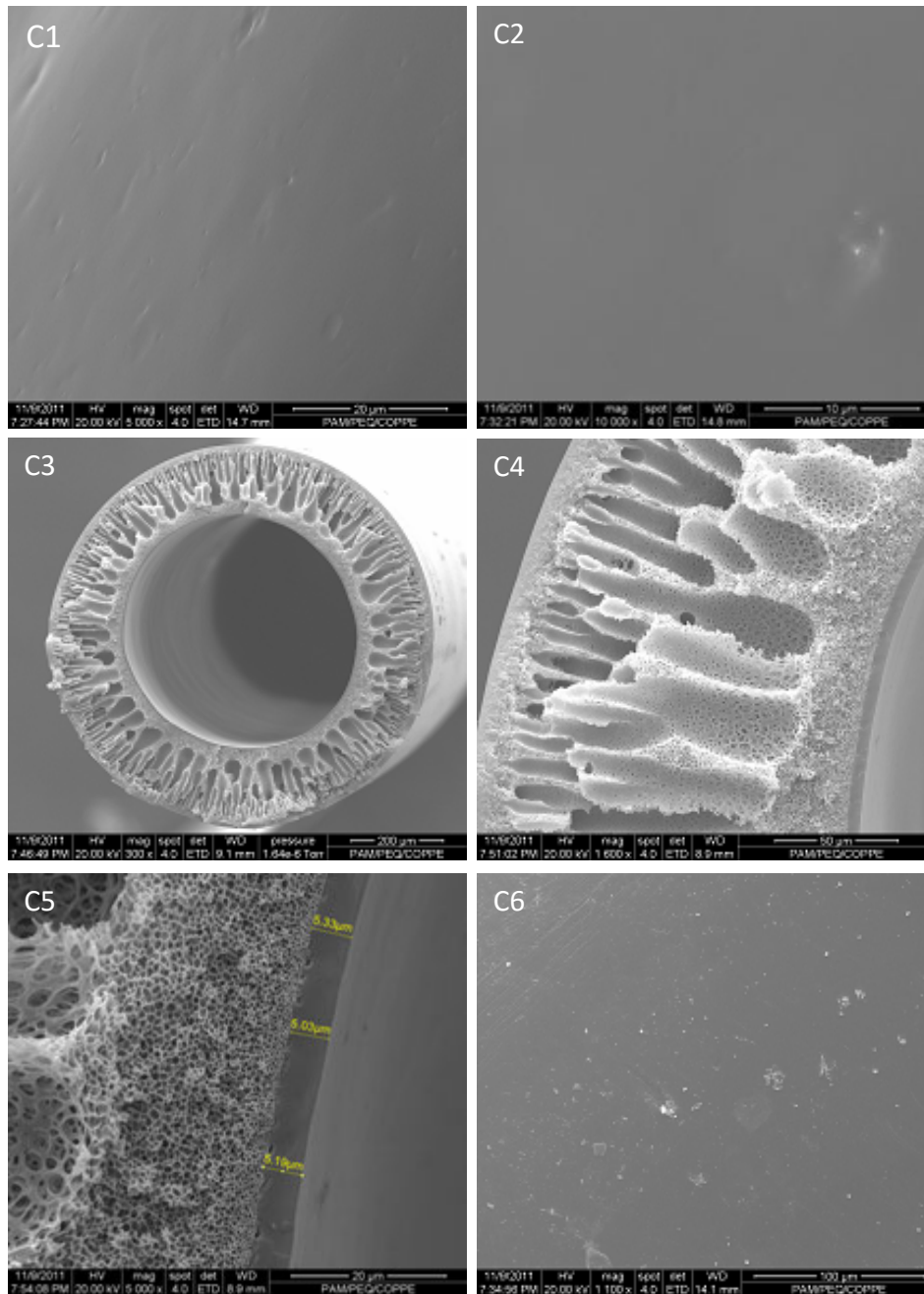


Figura 4.9 Fotomicrografias das membranas de PU/PES pela Condição C - pressão da solução suporte de 6,0 bar, pressão da solução da pele de 1,0 bar, banho aquecido a 60°C e DEB de 5 cm. C1 - Superfície Interna, PU; C2 – Detalhe da superfície interna; C3 – Seção transversal da fibra oca; C4 – Detalhe da seção transversal da fibra oca; C5 – Detalhe da seção transversal aderência pele e suporte; C6 - Superfície Externa, PES.

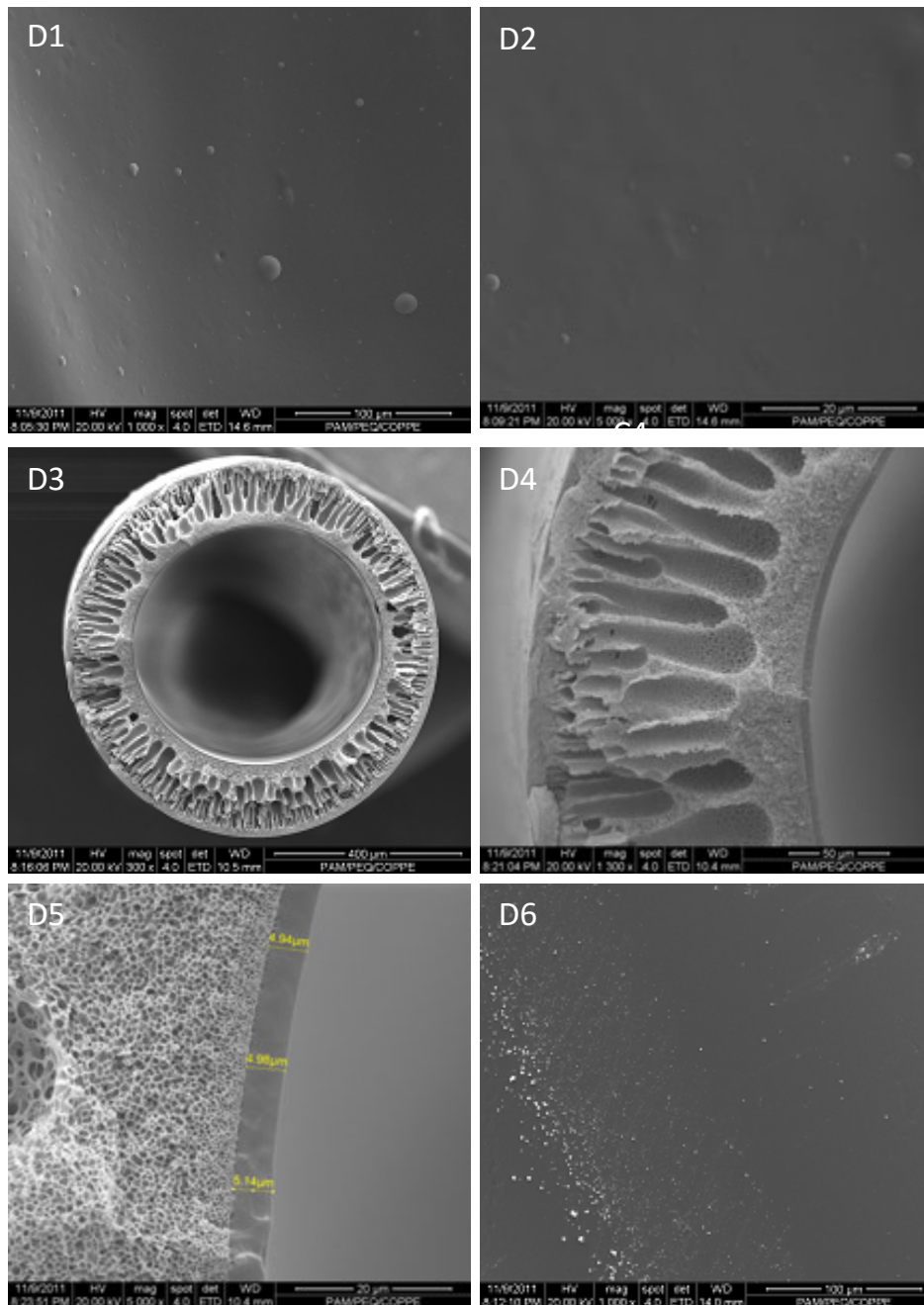


Figura 4.10 Fotomicrografias das membranas de PU/PES pela Condição D - pressão da solução suporte de 6,0 bar, pressão da solução da pele de 1,0 bar, banho aquecido a 60°C e DEB de 10 cm. D1 - Superfície Interna, PU; D2 – Detalhe da superfície interna; D3 – Seção transversal da fibra oca; D4 – Detalhe da seção transversal da fibra oca; D5 – Detalhe da seção transversal aderência pele e suporte; D6 - Superfície Externa, PES.

4.3.2 Caracterização das Propriedades de Transporte das Fibras Ocas

Anisotrópicas Composta de Pele Seletiva Interna

Para a caracterização das propriedades de transporte das membranas anisotrópicas compostas em fibra oca, confeccionou-se um módulo de permeação usando 20 fibras ocas produzidas pela condição C, sendo a condição que morfologicamente, visto pelas fotomicrografias da Figura 4.9, apresentou uma fibra oca mais adequada. No entanto, conforme apresentado na Tabela 4.2, não se obteve seletividade aos gases O_2 e N_2 , ou seja, as permeabilidades aos dois gases foram praticamente à mesma. Para uma membrana de PU, espera-se uma seletividade ao O_2 em torno de 3,0. Assim, pode-se concluir que nestas fibras ocas ainda ocorrem defeitos superficiais.

Por esse motivo, a pele seletiva das fibras ocas foi recoberta com uma solução de PDMS cujo objetivo é sanar estes defeitos superficiais e conferir seletividade ao módulo de permeação. Através da Figura 4.11 pode ser observado nas fotomicrografias R3 e R4 os 1° e 2° recobrimentos com PDMS, respectivamente. Com estes recobrimentos, houve um aumento na espessura da pele seletiva de em média 9,6% (1° recobrimento) e 14,5% (2° recobrimento). Observou-se uma redução da permeabilidade dos gases conforme o aumento do número de recobrimentos, como mostra a Tabela 4.3. Contudo, não houve melhora na seletividade das fibras. Entretanto, a metodologia desenvolvida por BRAGA JUNIOR (2011) para formação de membranas anisotrópicas compostas com pele seletiva interna se mostra eficaz, tendo que ser aprimorada para que, futuramente, possa ser adaptado para produção de membranas de matriz mista em fibra oca para a separação de gases.

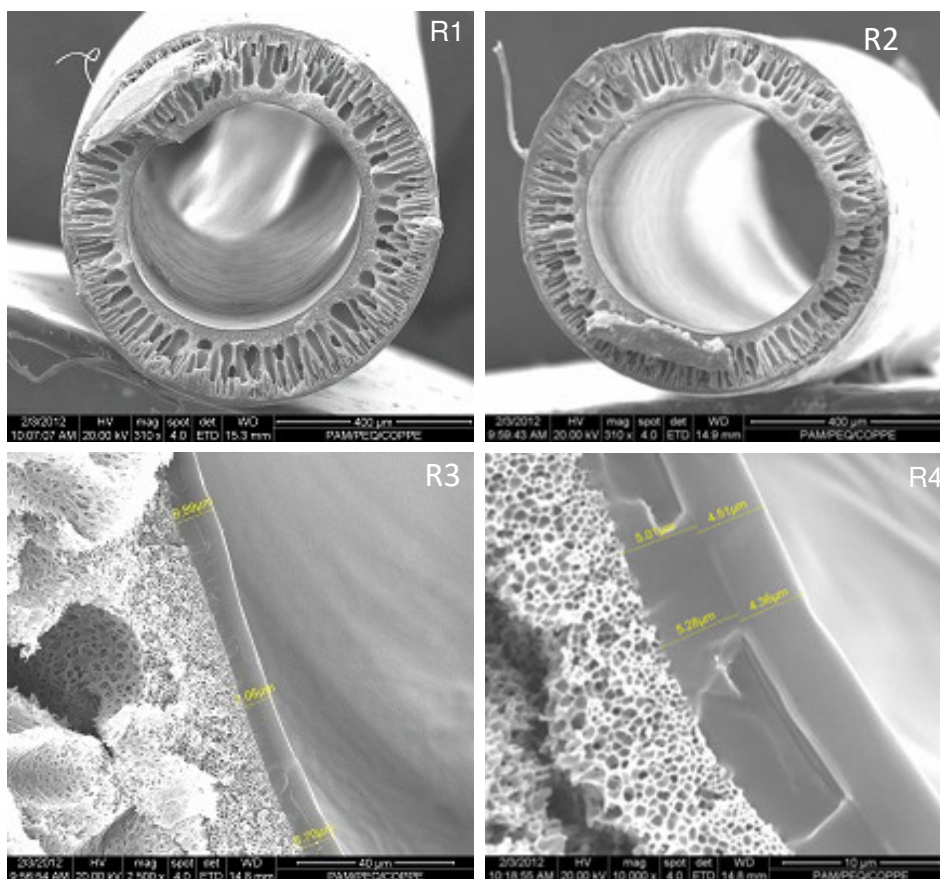


Figura 4.11 Fotomicrografias das membranas de PU/PES recoberto com solução de PDMS do módulo de fibra oca. R1 – Seção transversal da fibra oca com 1º camada de PDMS; R2 – Seção transversal da fibra oca com 2º camada de PDMS; R3 - Detalhe da seção transversal aderência suporte, pele, 1º camada de PDMS; R4 - Detalhe da seção transversal aderência suporte, pele, 2º camada de PDMS.

Tabela 4.2: Permeabilidade e Seletividade do módulo em fibra oca da condição C recoberto com PDMS

Módulo	Número de recobrimentos	Área de permeação (cm ²)	P/L O ₂ (GPU)	P/L N ₂ (GPU)	α_{O_2/N_2}
M1	0	90,32	17,06±0,37	16,25±0,52	1,05±0,02
M1	1	90,32	13,73±0,15	13,96±0,08	0,98±0,11
M1	2	90,32	7,88±0,21	7,66±0,18	1,02±0,06

4.4 PARTE 3: CARACTERIZAÇÃO DAS MMMs COM ZEÓLITAS 4A E 5A

As membranas de matriz mista foram produzidas empregando como meio dispersante o PU e como carga inorgânica as zeólitas 4A e 5A. As partículas dispersas nesta matriz têm como função promover um aumento da permeação seletiva ao O₂, devido à propriedade de peneira molecular. O principal fator para aprofundar o estudo da formação de MMMs com o PU se deve pela sua estrutura polimérica, haja vista que o PU contém segmentos poliméricos rígidos e flexíveis, o que confere um potencial desempenho favorável à aderência PU-zeólita, devido ao recobrimento da parte flexível do PU com a partícula. Além disso, diminuindo o transporte de gases através da matriz polimérica, dado pela presença de segmentos poliméricos rígidos, possibilitaria que os gases O₂ e N₂ difundem pelos poros das zeólitas, ativando o transporte por peneira molecular e aumentando o desempenho de separação ao O₂ da MMM. Ou seja, no balanço global do transporte de gases na MMM, a difusão pelos poros da zeólita seria favorecida.

O uso de polímeros vítreos, de acordo com a literatura, resulta em uma pobre interação entre polímero-partícula, ainda que tenha bons resultados na separação de gases, proporcionado por metodologias de formação de membranas que melhora esta interação. Por outro lado, a maioria dos polímeros elastoméricos investigados ocorre uma boa interação com as partículas inorgânicas, devido sua alta mobilidade segmental que também proporciona uma permeação preferencialmente pela matriz polimérica, diminuindo o efeito seletivo das partículas inorgânicas. Com isso, o uso de copolímeros, como os da família dos poliuretanos, parece ser promissor para a formação de MMMs, mas as pesquisas nesta área ainda são escassas (DONG *et al.*, 2013). Outro fator importante do uso de copolímeros se deve pela simplificação ou eliminação de métodos atuais aplicados para a formação de MMMs (ex.: uso de agentes compatibilizantes).

A caracterização das MMMs deste trabalho teve como estratégia o desenvolvimento de metodologias de preparo para confeccionar membranas com morfologias que podem melhorar o desempenho de separação de O₂/N₂. Os grandes desafios para obter uma morfologia que maximiza as propriedades de separação de gases incluem: boa dispersão de partículas na matriz polimérica, boa interação na interface polímero-partícula e boa compatibilidade entre eles.

Neste sentido, foram desenvolvidas 5 metodologias de preparo de MMMs baseadas na metodologia de solução-mistura descrita por CONG *et al.* (2007). A metodologia 1 (MT1) é o conceito básico da dispersão. As metodologias 2 (MT2) e 3 (MT3) foram desenvolvidas durante o doutorado-sanduiche realizado na *University of Waterloo* no Canadá, buscando aprimorar a dispersão das zeólitas na matriz polimérica. A metodologia 4 (MT4) foi aplicada com o intuito de modificar a superfície das zeólitas para melhorar a dispersão e o transporte dos gases. Por fim, a metodologia 5 (MT5) utilizou um agente de reticulação (peróxido de dicumila) para diminuir a mobilidade segmental da cadeia polimérica.

As caracterizações das MMMs obtidas pelas metodologias estudadas foram principalmente as análises de fotomicrografia do MEV e propriedades de transporte (permeabilidade e seletividade). Além disso, como a formação da membrana final só contém PU e as zeólitas 4A e 5A, independentemente do método de dispersão, então as caracterizações pelo FTIR, DRX, DMA foram feitas somente para a MT1.

4.4.1 Metodologia 1 (MT1)

A MT1 foi o primeiro método experimental de preparo de MMMs para avaliar a morfologia obtida e a interação do PU com as Z4A e Z5A. É um método de dispersão simples das partículas inorgânicas, em que, à solução de 8% PU, foram adicionadas as partículas de Z4A e Z5A, sendo dispersas por um sonificador, espalhadas em placa de teflon e formadas através da evaporação do solvente (THF). Produziu-se MMMs nas concentrações de 15% e 30% de Z4A e Z5A, pois são concentrações de zeólitas muito usadas na literatura (BASTANI *et al.*, 2013).

A Figura 4.12 apresenta as membranas produzidas pelo MT1. Observa-se as características da coloração das membranas, cuja intensidade aumenta com o aumento da concentração de partículas. Além disso, as partículas ficaram bem dispersas na matriz polimérica. Na Figura 4.13 visualizam-se as fotomicrografias (A1 – camada superficial e A2 – seção transversal) da membrana densa de PU que ficou bem formada e sem defeitos aparentes.

Na Figura 4.14 são mostradas as fotomicrografias das MMM's de PU com Z4A. Verificou-se, na camada superficial da membrana nas concentrações 15% (B1) e 30% (B5), a presença de alguns defeitos superficiais como buracos, possivelmente formados

através das frentes de evaporação do solvente durante a secagem, sendo destacado este defeito na Figura 4.14 B4. Na seção transversal de ambas as concentrações de zeólitas (B2 e B6), observou-se que as Z4A ficaram dispersas em toda seção, mas na concentração de 30% houve certa aglomeração das partículas devido à sedimentação durante a secagem, conforme visto na Figura 4.14 B8. Além disso, a interação PU-Z4A visualmente está consistente com uma morfologia que se busca obter para aprimorar a permeação seletiva dos gases (Figuras 4.14 B3 e B7).

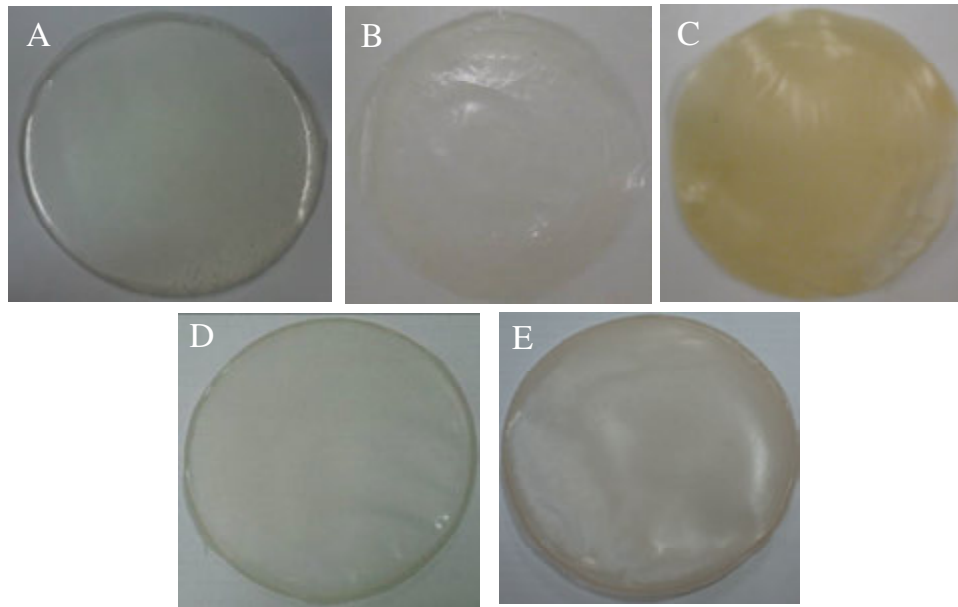


Figura 4.12 Fotos das membranas de matriz mista produzidas pelo método MT1. A) PU puro; B) PU+Z4A15% (m/m); C) PU+Z4A30% (m/m); D) PU+Z5A15% (m/m); E) PU+Z5A30% (m/m).

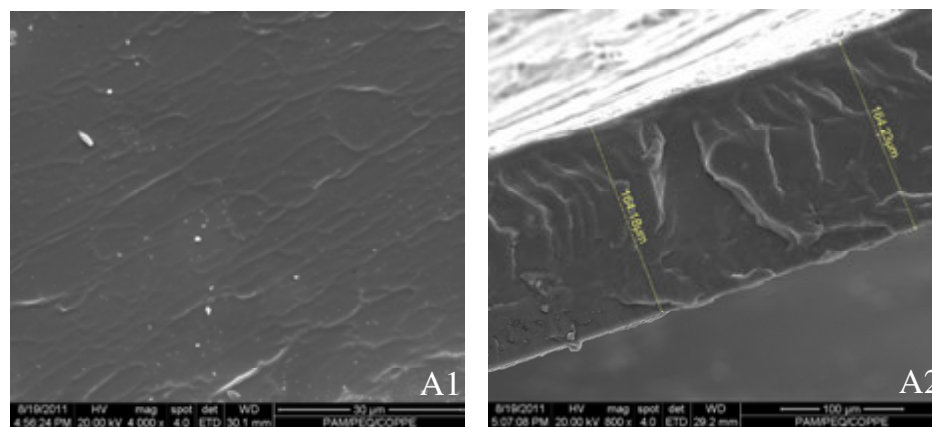


Figura 4.13 Fotomicrografias MEV das membranas de PU pelo método MT1. A1) PU puro camada superficial; A2) PU puro seção transversal.

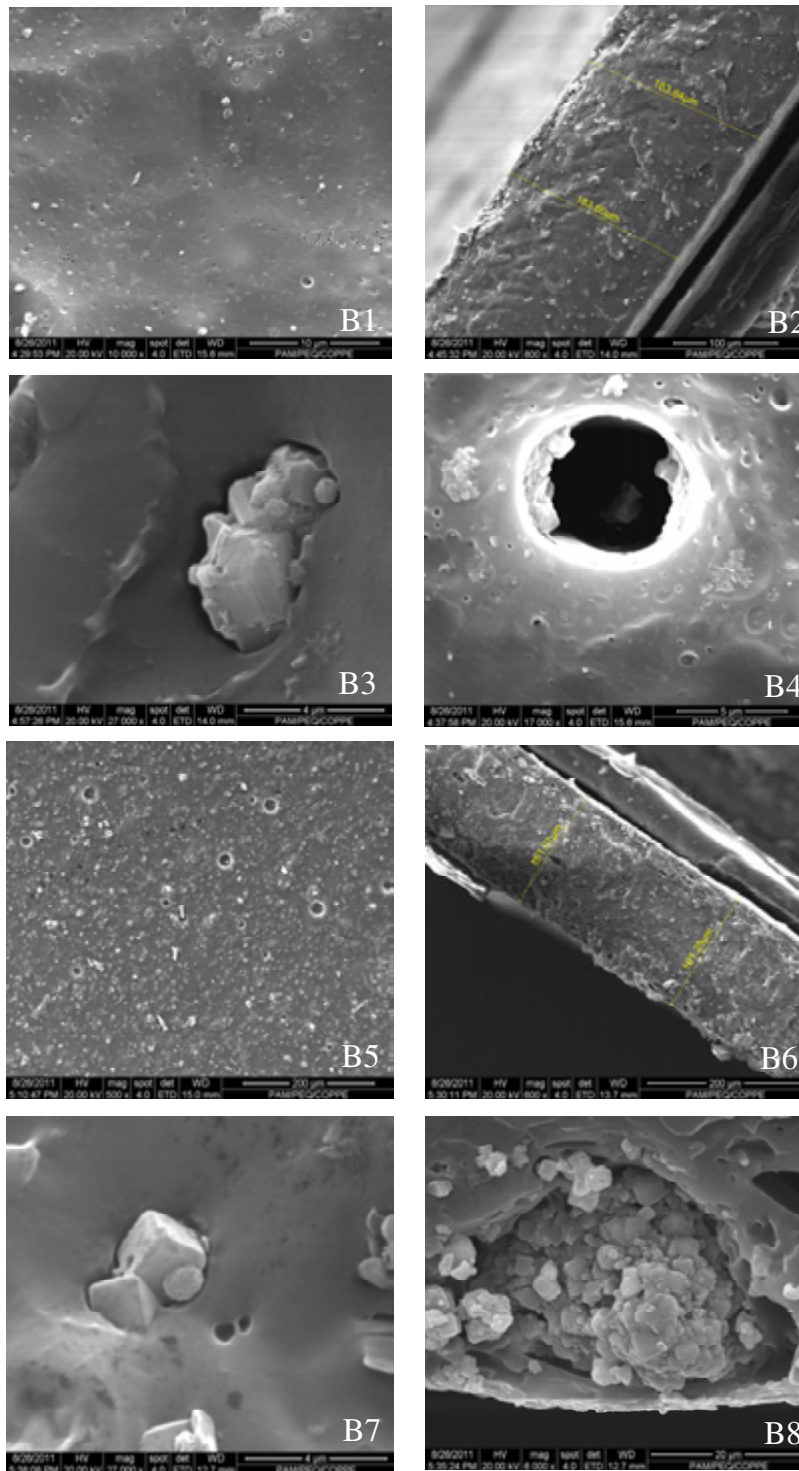


Figura 4.14 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z4A pelo método MT1. B1) PU+Z4A15% (m/m) camada superficial; B2) PU+Z4A15% (m/m) seção transversal; B3) PU+Z4A15% (m/m) detalhe da interface polímero-partícula; B4) PU+Z4A15% (m/m) detalhe da camada superficial; B5) PU+Z4A30% (m/m) camada superficial; B6) PU+Z4A30% (m/m) seção transversal; B7) PU+Z4A30% (m/m) detalhe da interface polímero-partícula; B8) PU+Z4A30% (m/m) detalhe da seção transversal.

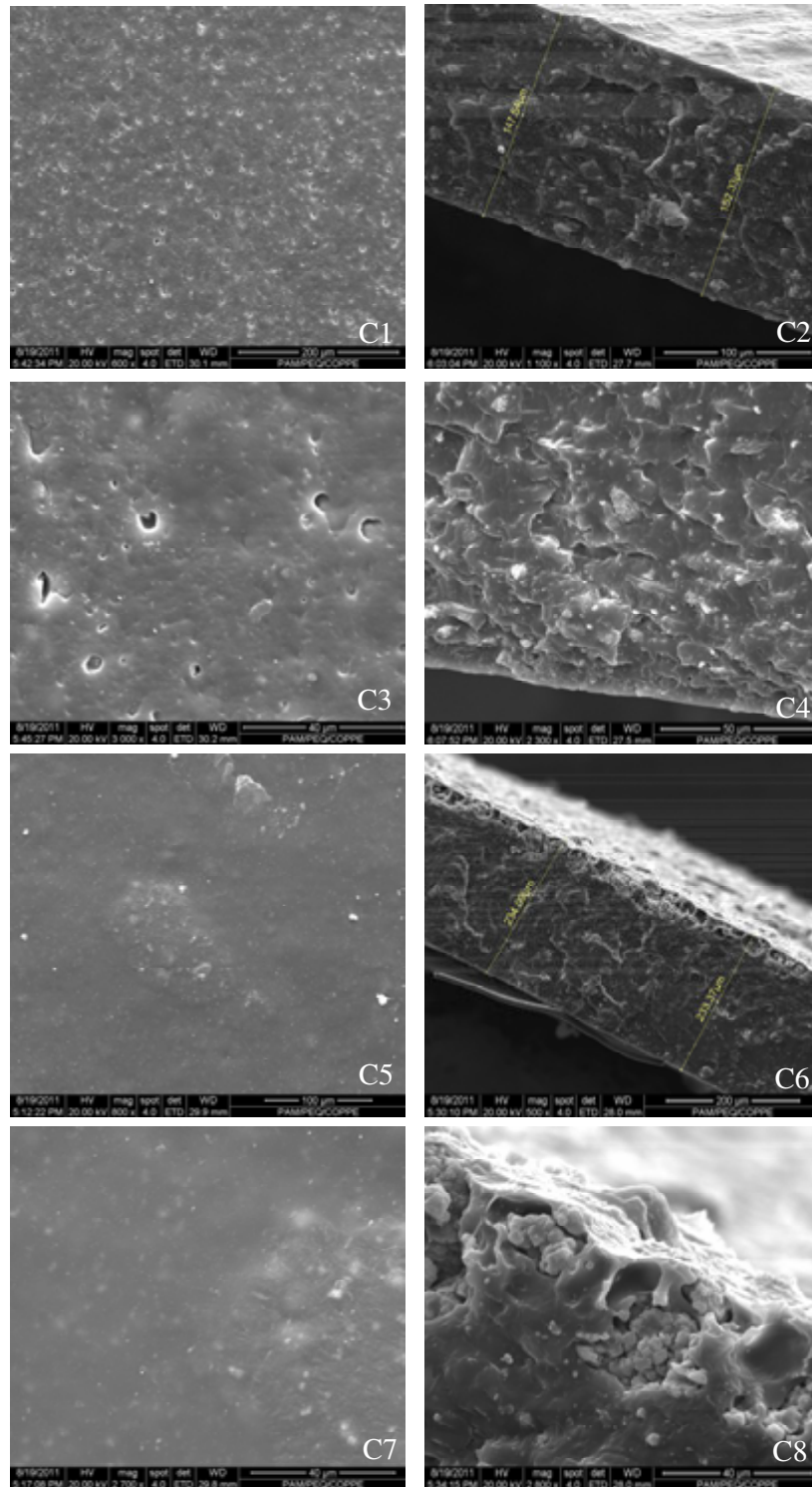


Figura 4.15 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z5A pelo método MT1. C1) PU+Z5A15% (m/m) camada superficial; C2) PU+Z5A15% (m/m) seção transversal; C3) PU+Z5A15% (m/m) detalhe da camada superficial; C4) PU+Z5A15% (m/m) detalhe da seção transversal; C5) PU+Z5A30% (m/m) camada superficial; C6) PU+Z5A30% (m/m) seção transversal; C7) PU+Z5A30% (m/m) detalhe da camada superficial; C8) PU+Z5A30% (m/m) detalhe da seção transversal.

No caso das MMMs de PU+Z5A conforme visto nas fotomicrografias de MEV da Figura 4.15, observou-se um defeito superficial semelhante das MMMs PU+Z4A para a MMM de PU+Z5A 15% (C1 e C3), mas na seção transversal as Z5A ficaram bem dispersas (C2 e C4). Para PU+Z5A 30 % (C5-C8), na camada superficial verificou-se que as partículas quase não são vistas na superfície devido à sedimentação e aglomeração observada na superfície inferior da MMM, conforme observado na Figura 4.15 C6 e C8. Estas morfologias observadas, tanto nas MMMs de PU+Z4A, quanto na PU+Z5A vão refletir os resultados das propriedades de transporte obtidos a seguir.

Para avaliar a interação entre PU+zeólitas, caracterizou-se as MMMs de modo estrutural e térmico através das análises de FTIR, DRX e DMA. Na Figura 4.16 (a) e (b) são mostrados os espectros de infravermelho das MMM PU+Z4A e MMM PU+Z5A, respectivamente, além dos espectros da membrana de PU puro e das Z4A e Z5A em pó. Para a membrana de PU puro observou-se que o grupo uretano (N-H) é absorvido em 3317 cm^{-1} . Para o grupamento CH_2 da cadeia diol/poliéter tem uma intensidade bem forte com bandas de deformação assimétrico e simétrico nos picos de 2940 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} , respectivamente. Os grupos carbonila (C=O) ligados e livres aparecem numa faixa $1727\text{-}1714\text{ cm}^{-1}$ e 1700 cm^{-1} , respectivamente. A banda referente à ligação uretano-éter se encontra na faixa $1103\text{ - }1077\text{ cm}^{-1}$ sendo caracterizado por uma deformação assimétrica e, por fim, na faixa entre $980\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ temos bandas fracas referentes ao grupamento éter (KRICHELDORF *et al.*, 2005 e TIROUNI *et al.*, 2015).

Para as MMMs foi avaliado o efeito da adição de partículas de zeólitas (Z4A e Z5A). Então, na faixa de banda entre $980\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda intensa devido à vibração de alongamento assimétrico de T-O-T das zeólitas, onde T pode ser Si ou Al. O deslocamento das bandas se deve com aumento da concentração de zeólitas, indicando a sua presença na matriz de PU através da interação com o grupamento éter cuja intensidade vai deslocando com o aumento da carga de zeólitas. A razão deste fenômeno se deve pela interação entre os grupos polares da zeólita com N-H do uretano, tanto na fase rígida, quanto flexível e também na interface rígida e flexível, sendo um comportamento observado por TIROUNI *et al.* (2015) nas MMM de PU com zeólitas ZSM-5.

Os difratogramas de raio-X das MMMs de Z4A e Z5A, além da membrana de PU e das partículas Z4A e Z5a em pó podem ser vistos pela Figura 4.17 (a) e (b). Para a membrana de PU observou-se um amplo pico entre $18\text{-}25^\circ$, podendo ser atribuído à

estrutura amorfa ou à distribuição de pequenos cristais, ou ainda à distribuição de difração das regiões cristalinas. Mas, segundo BILLMEYER (2000), este amplo pico da membrana de PU se deve à sua estrutura amorfa. Como observado pela Figura 4.4, as zeólitas têm uma estrutura cristalina e os picos estão relacionados às fases da SiO_4 e AlO_4 . Nos resultados dos difratogramas de raio x nas amostras de PU+zeólitas da Figura 4.17 (a) e (b) pode ser verificado o aumento da intensidade dos picos característicos das zeólitas nestas MMMs devido ao aumento da concentração destas partículas, confirmando que as partículas estão presentes nestas MMMs. Outras informações que podem ser interpretadas a partir desta análise são a redução *do d-spacing* (espaçamento das camadas atômicas dos cristais de zeólitas) e a boa dispersão dos cristais de zeólita entre as cadeias da estrutura polimérica do PU, evidenciada pela alta resolução dos picos (TIROUNI *et al.*, 2015).

Em relação à análise térmica realizada pelo DMA para obter a temperatura de transição vítrea (T_g) das MMMs de Z4A e Z5A e da membrana de PU, é possível investigar a mobilidade segmental da cadeia polimérica através da variação de temperatura e do comportamento viscoelástico das amostras analisadas. A Tabela 4.3 apresenta os resultados de T_g nas membranas de PU, PU+Z4A e PU+Z5A nas concentrações de 15 e 30% (m/m). Observou-se que em quase todas as amostras de MMMs não houve variação significativa da T_g , comparando com a temperatura de transição vítrea de referência da membrana de PU, podendo estar dentro do erro experimental. Possivelmente a aglomeração das partículas e a falta de interação entre polímero-partícula podem ter influenciado nestes resultados. Por outro lado, na MMM de PU+Z5A15% verificou-se o aumento da T_g para $-17,6^\circ\text{C}$, devido à boa dispersão das zeólitas na cadeia polimérica visto pela fotomicrografia de MEV da Figura 4.15 C1-C2, influenciando na restrição da mobilidade segmental do PU.

Após avaliar as caracterizações morfológicas, estruturais e térmicas das membranas produzidas pelo MT1, foi realizada a permeação de gases O_2 e N_2 puros para a obtenção das propriedades de transporte, permeabilidade e seletividade. Através da Tabela 4.4, pode-se visualizar os valores de permeabilidade e seletividade ao O_2/N_2 das membranas de PU, PU+Z4A e PU+Z5A nas concentrações de 15 e 30% (m/m). Comparando os valores obtidos nas MMMs com a membrana de PU, não foi observada nenhuma alteração na permeabilidade de N_2 . Somente na MMM de PU+Z5A15% houve

uma redução significativa. Para a permeabilidade de O₂, houve um leve aumento nas membranas de PU+Z4A30% e PU+Z5A15%.

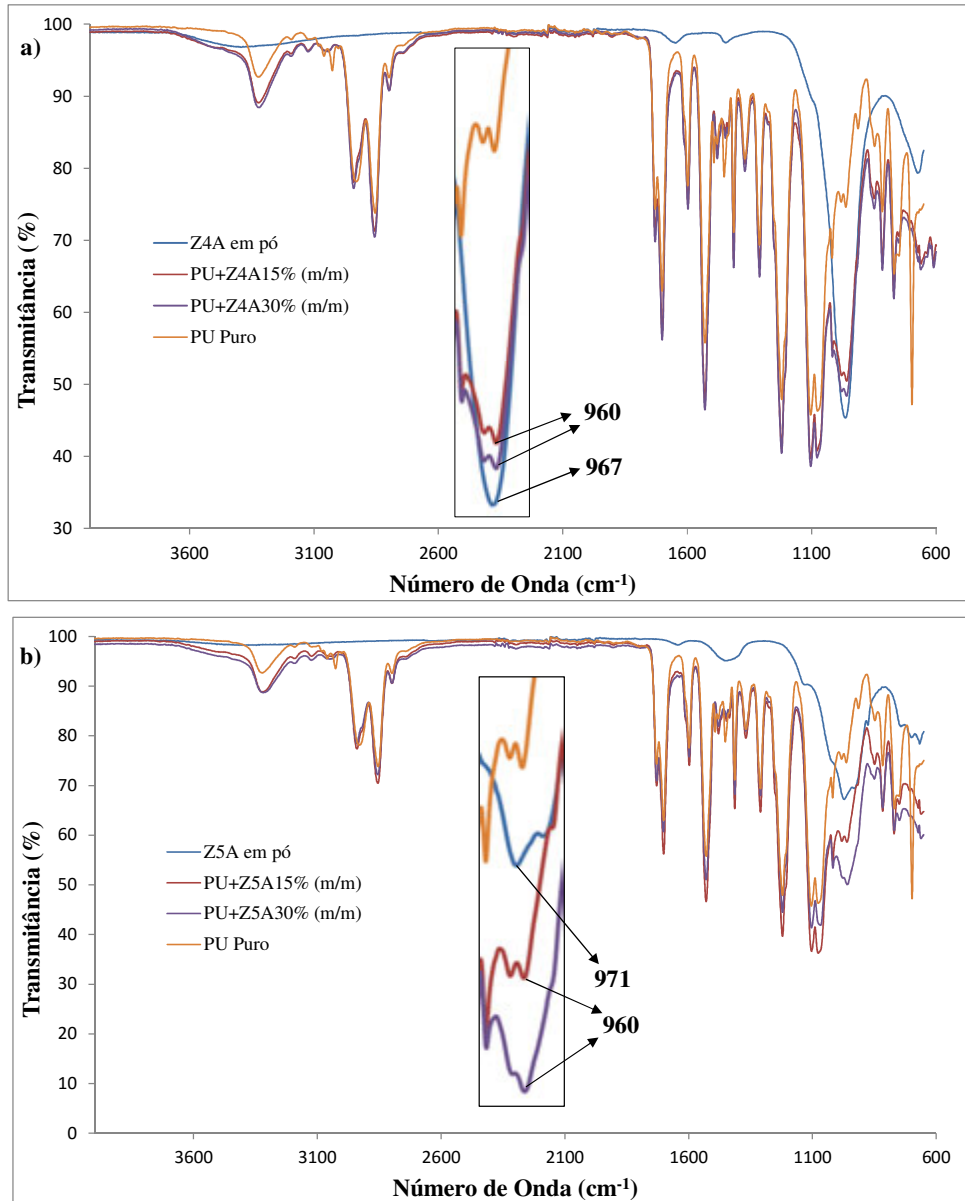


Figura 4.16 Espectrogramas de FTIR: a) Z4A em pó, PU+Z4A15% (m/m), PU+Z4A30% (m/m) e PU puro; b) Z5A em pó, PU+Z5A15% (m/m), PU+Z5A30% (m/m) e PU puro.

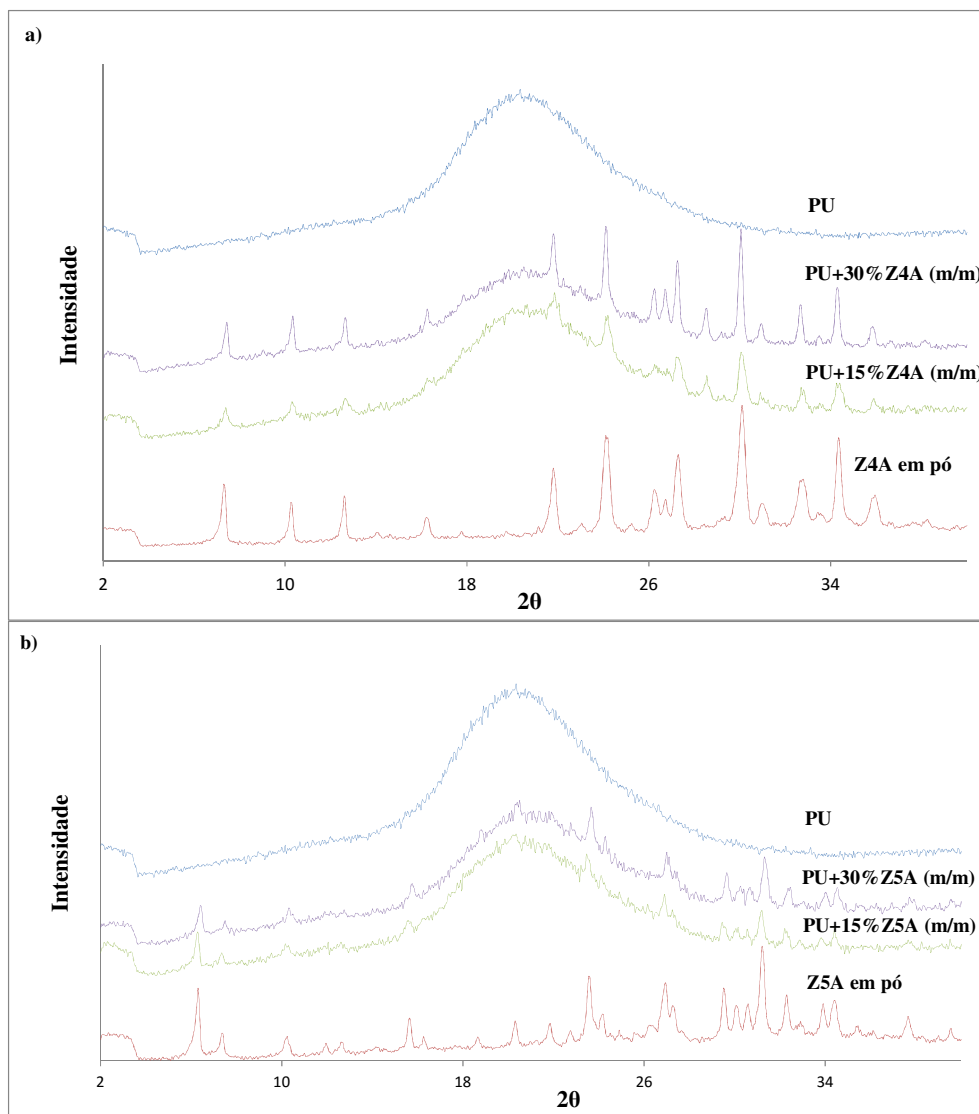


Figura 4.17 Difratomogramas de raio X: a) Z4A em pó, PU+Z4A15% (m/m), PU+Z4A30% (m/m) e PU puro; b) Z5A em pó, PU+Z5A15% (m/m), PU+Z5A30% (m/m) e PU puro.

Tabela 4.3: Temperatura de transição vítrea (T_g) do PU puro e das membranas de matriz mista de Z4A e Z5A produzidas pelo método MT1

MEMBRANAS	T_g (°C)
PU puro	-24,4
PU+Z4A15% (m/m)	-25,1
PU+Z4A30% (m/m)	-21,1
PU+Z5A15% (m/m)	-17,6
PU+Z5A30% (m/m)	-24,2

Em resumo, a seletividade O_2/N_2 teve um aumento significativo para a MMM PU+Z5A15%, em torno de 140%. Este resultado remete à morfologia da membrana que promoveu a melhor dispersão de partículas dentre as outras MMMs, além de interferir na mobilidade segmental do PU através do valor de Tg alto (Tabela 4.3), tornando a cadeia um pouco mais rígida e permitindo que os gases fossem difundidos de modo seletivo pelos poros das partículas de Z5A, sendo observado pela diminuição da permeabilidade de N_2 e pelo aumento da permeabilidade O_2 , respectivamente. Para as outras MMMs esta metodologia não forneceu uma dispersão das partículas suficiente para que houvesse um incremento seletivo na permeação de O_2 . Nesse sentido foram aplicadas outras metodologias de preparo, discutidas a seguir.

Tabela 4.4: Resultados de permeabilidade e seletividade aos gases O_2 e N_2 puros para as membranas produzidas conforme o método MT1

MEMBRANAS	P_{N_2} (Barrer)	P_{O_2} (Barrer)	α_{O_2/N_2}
PU puro	1,10±0,06	3,30±0,34	3,00±0,86
PU+Z4A15% (m/m)	1,10±0,22	3,20±0,20	2,90±0,70
PU+Z4A30% (m/m)	1,20±0,17	4,00±0,73	3,30±1,03
PU+Z5A15% (m/m)	0,60±0,09	4,30±0,56	7,20±1,81
PU+Z5A30% (m/m)	1,10±0,08	3,00±0,23	2,70±0,39

4.4.2 Metodologia 2 (MT2)

Buscando o aprimoramento de técnicas para preparo de MMMs com polímeros elastoméricos como PU, cujo objetivo é conseguir uma morfologia que melhore o desempenho da permeação do O_2 , obteve-se o conhecimento de duas metodologias (MT2 e MT3) durante o doutorado-sanduíche realizado na *University of Waterloo* no Canadá. A metodologia 2 (MT2) foi desenvolvida no próprio laboratório e segue o conceito de dispersão muito usado para polímeros vítreos, sendo que o processo de mistura é dado por agitação mecânica em velocidade alta por 20h. Após esta etapa as MMMs são formadas por evaporação de solvente em placa de vidro e pernoite em estufa a vácuo na temperatura de 55°C para retirada do solvente residual.

Através da MT2, foram preparadas MMMs de PU com Z4A e Z5A variando a concentração de 10-50% (m/m) cuja avaliação da morfologia é dada pelas fotomicrografias de MEV, buscando entender o comportamento de dispersão das zeólitas no PU e a influencia na permeação seletiva do O₂. Na Figura 4.18 observam-se as fotos das membranas produzidas por esta metodologia, sendo que com o aumento da concentração de zeólitas a coloração das membranas é intensificada. Além disso, para concentrações menores de partículas (Figura 4.18 B, C e G) a dispersão fica mais heterogênea.

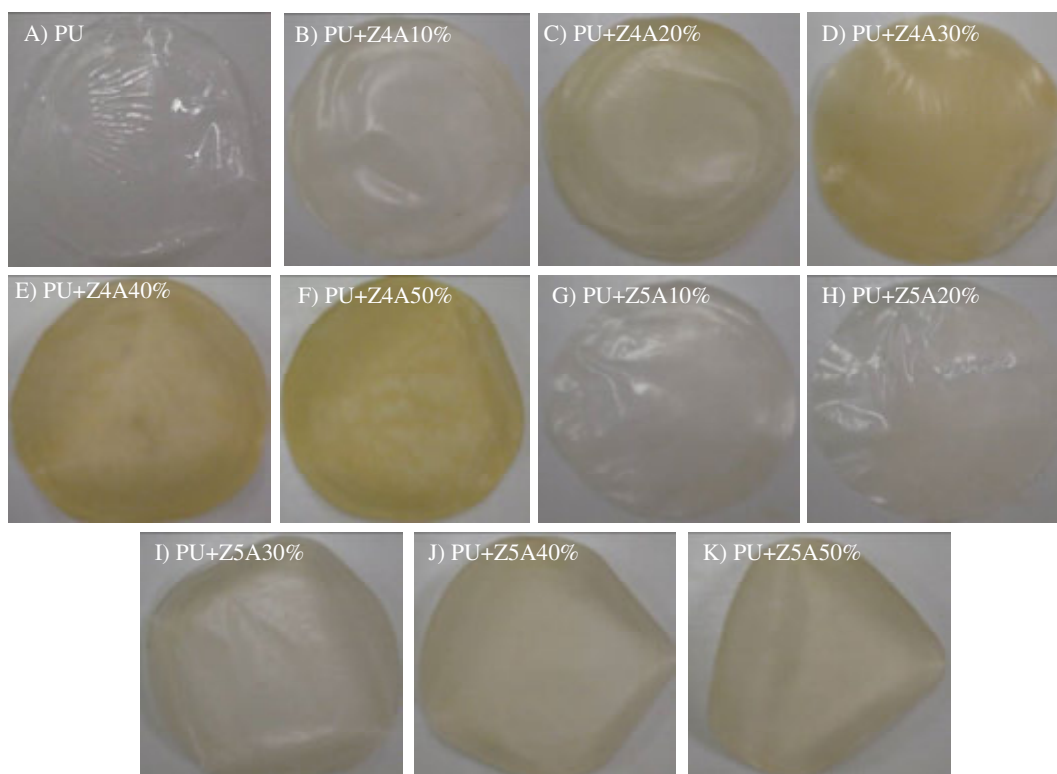


Figura 4.18 Fotos das membranas de matriz mista produzidas pelo método MT2. A) PU puro; B) PU+Z4A10%; C) PU+Z4A20%; D) PU+Z4A30%; E) PU+Z4A40%; F) PU+Z4A50%; G) PU+Z5A10%; H) PU+Z5A20%; I) PU+Z5A30%; J) PU+Z5A40%; K) PU+Z5A50%.

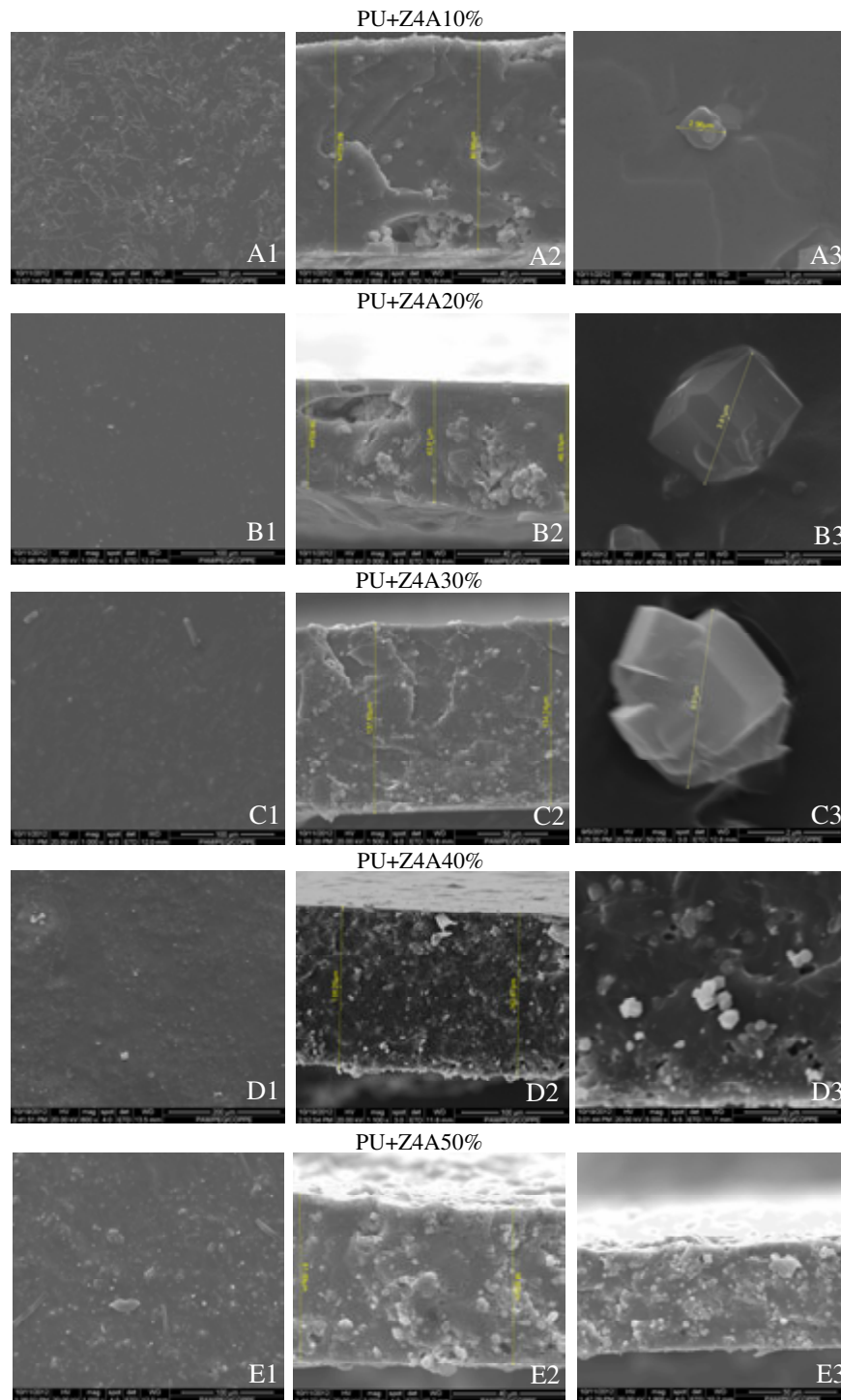


Figura 4.19 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z4A pelo método MT2. A - PU+Z4A10%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Interface polímero partícula; B) PU+Z4A20%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Interface polímero partícula; C) PU+Z4A30%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Interface polímero partícula; D) PU+Z4A40%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe de partículas aglomeradas; E) PU+Z4A50%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal 1, 3) Seção Transversal 2.

Nas fotomicrografias de MEV da Figura 4.19 e 4.20 têm-se a morfologia formada das MMMs conforme o aumento da concentração de Z4A e Z5A, respectivamente. Na Figura 4.19 observa-se que a dispersão das zeólitas tem um comportamento bem distinto com o aumento da concentração. Ou seja, visualizando a camada superficial (A1-E1) e seção transversal (A2-E2) em baixas concentrações ocorrem vários pontos de aglomeração de partícula. Conforme se aumenta a quantidade de zeólita, a dispersão melhora, mas na concentração de 50% (m/m) a aglomeração fica mais acentuada. O mesmo ocorre nas MMMs com Z5A da Figura 4.20 (A1-E1 e A2-E2), sendo que nas concentrações 40% e 50% (m/m) as zeólitas ocorre certa anisotropia na membrana, visto pela seção transversal D2-D3 e E2-E3. Outro ponto referente à dispersão seria a interação zeólita-PU. Para baixas concentrações tem-se uma boa interação da Z4A-PU conforme visualizado na Figura 4.19 A3, B3, C3. No caso de concentrações maiores o processo de aglomeração e sedimentação das partículas de zeólita possibilita que a interação zeólita-zeólita seja mais intensa que zeólita-PU, como observado pelos espaços vazios das Figuras 4.19 e 4.20 ambos D2, D3, e E2, E3.

As morfologias obtidas pelo MT2 influenciaram as propriedades de transporte das MMM em comparação com a membrana de PU. Conforme visto na Tabela 4.5, o efeito da concentração de zeólitas sobre a permeabilidade do N₂ e O₂ não foi linear. Também não foi possível determinar a concentração ótima de partículas. Foi obtido um incremento da seletividade de 60% em Z4A e 86% em Z5A, ambas na concentração de 20% (m/m), respectivamente. Mesmo tendo um incremento da seletividade, o desvio padrão foi relativamente alto para a permeabilidade de O₂ na MMMs de PU+Z5A nessas concentrações. Ou seja, a confiabilidade destes resultados é baixa, devido à parte experimental que usou um sistema de permeação de gases com medição por bolhometro e, neste tipo de medição, as vazões são muito baixas em membranas densas. Logo o erro experimental pode aumentar para algumas MMMs em comparação com a membrana de PU conforme visto pela Figura 4.21 A1-A2 e B1-B2.

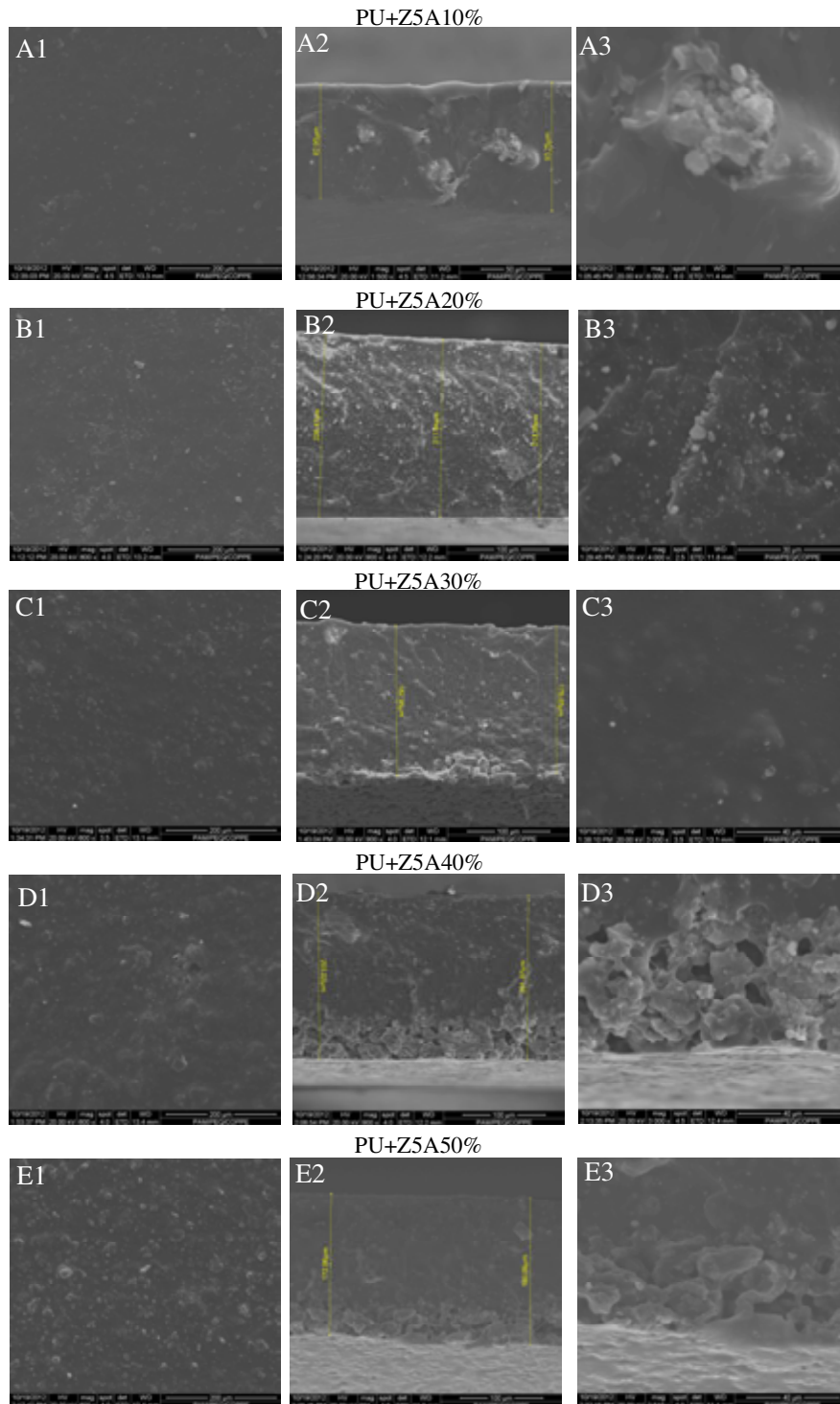


Figura 4.20 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z5A pelo método MT2. A - PU+Z5A10%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe polímero partícula; B) PU+Z5A20%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da camada superficial; C) PU+Z5A30%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da camada superficial; D) PU+Z5A40%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal; E) PU+Z5A50%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal 1, 3) Detalhe da seção transversal.

Tabela 4.5: Resultados de permeabilidade e seletividade aos gases O₂ e N₂ puros para as membranas produzidas conforme o método MT2

Concentração de Zeólitas (%)	PU+Z4A			PU+Z5A		
	P _{N2} (Barrer)	P _{O2} (Barrer)	α_{O_2/N_2}	P _{N2} (Barrer)	P _{O2} (Barrer)	α_{O_2/N_2}
0	1,64±0,11	5,04±0,54	3,07±0,15	1,64±0,11	5,04±0,54	3,07±0,15
10	1,21±0,13	3,82±0,29	3,17±0,52	0,99±0,13	4,19±0,48	4,21±0,82
20	0,81±0,73	4,01±2,55	4,93±,079	1,36±0,2	7,75±4,32	5,70±2,59
30	1,31±0,34	4,76±1,08	3,63±0,62	0,87±0,50	3,60±0,71	4,13±1,00
40	1,09	5,17	4,72	1,01±0,74	4,10±1,38	4,04±2,27
50	0,87±0,22	2,57±0,62	2,94±0,48	1,11±0,06	6,26±2,33	5,63±2,23

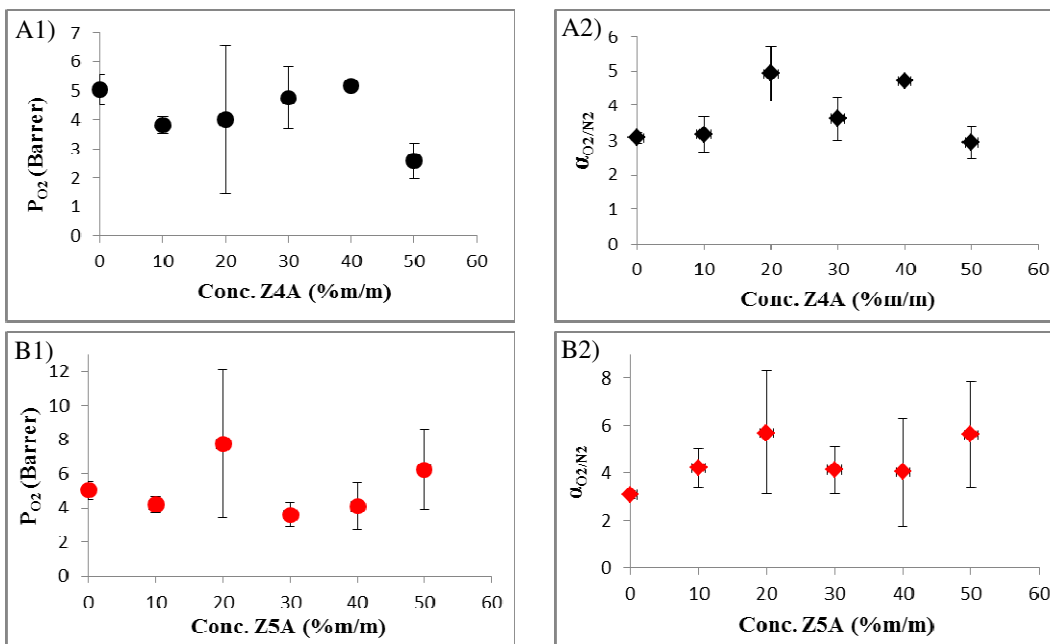


Figura 4.21 Gráficos de permeabilidade e seletividade ao O₂ para as membranas de matriz mista produzidas pelo método MT2. A1-A2) Permeabilidade e seletividade ao O₂ para as concentrações de Z4A; B1-B2) Permeabilidade e seletividade ao O₂ para as concentrações de Z5A.

4.4.3 Metodologia 3 (MT3)

Na metodologia 3 (MT3), também desenvolvida durante o doutorado-sanduíche na *University of Waterloo* no Canadá, foi aplicada uma técnica adaptada do método conhecida como protocolo *priming*, usada para melhorar a interação das partículas inorgânicas em polímeros vítreos cuja estratégia é evitar a formação de aglomerados das partículas através da adição de uma pequena porcentagem (5-10% m/m) da quantidade de polímero total para formar a membrana, na suspensão das partículas inorgânicas em um solvente (MAHAJAN e KOROS, 2000; SEN *et al.*, 2007; HILLOCK *et al.*, 2008; WARD *et al.*, 2011; DONG *et al.*, 2013; BASTANI *et al.*, 2013) . Esta técnica minimiza a aglomeração das zeólitas e promove a interação do seio do PU com as zeólitas já recobertas (*primed*) com PU, diminuindo os defeitos de interface.

A MT3 adaptada do protocolo *priming* baseou-se na adição de 10% da quantidade total de PU usado numa solução contendo zeólita, ou seja, agitar até solubilizar e adicionar o restante de PU com agitação mecânica elevada. Após esta etapa as MMMs são formadas por evaporação de solvente em placa de vidro e pernoite em estufa a vácuo na temperatura de 55°C para retirada do solvente residual. Da mesma forma que a MT2, preparam-se MMMs de PU com Z4A e Z5A variando a concentração de 10-50% (m/m), buscando avaliar a morfologia e, conseqüentemente, a permeação seletiva de O₂.

Na Figura 4.22, tem-se as fotos das membranas produzidas por esta metodologia. Verificou-se melhor homogeneização das partículas nas membranas em baixas concentrações (B, C, D, G, H e I), mas em altas concentrações (E, F, J e K) a dispersão está aparentemente mais heterogênea.

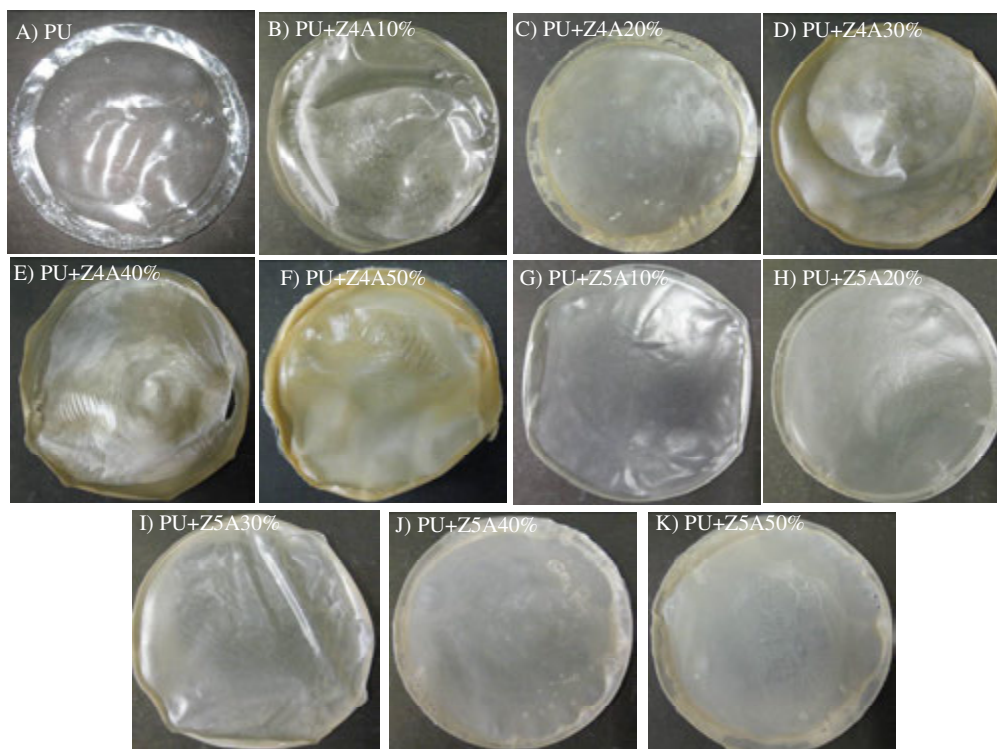


Figura 4.22 Fotos das membranas de matriz mista produzidas pelo método MT3. A) PU puro; B) PU+Z4A10%; C) PU+Z4A20%; D) PU+Z4A30%; E) PU+Z4A40%; F) PU+Z4A50%; G) PU+Z5A10%; H) PU+Z5A20%; I) PU+Z5A30%; J) PU+Z5A40%; K) PU+Z5A50%.

Nas fotomicrografias de MEV da Figura 4.23 e 4.24 têm-se a morfologia formada das MMM's conforme o aumento da concentração de Z4A e Z5A, respectivamente. Para a seção transversal das Figuras 4.23 (A2-E2) e 4.27 (A2-E2) a aglomeração das zeólitas realmente foi diminuída ou até mesmo evitada. Por outro lado, a sedimentação ainda ocorre principalmente nas MMMs das Figuras 4.23 A2, B2 e E2 e 4.24 B2. No caso da camada superficial a maioria das MMMs não se observou nenhum defeito aparente, somente na Figura 4.23 A1. Então, com a MT3 obteve-se êxito em evitar a aglomeração das zeólitas devido ao recobrimento destas pelo PU previamente adicionado na solução.

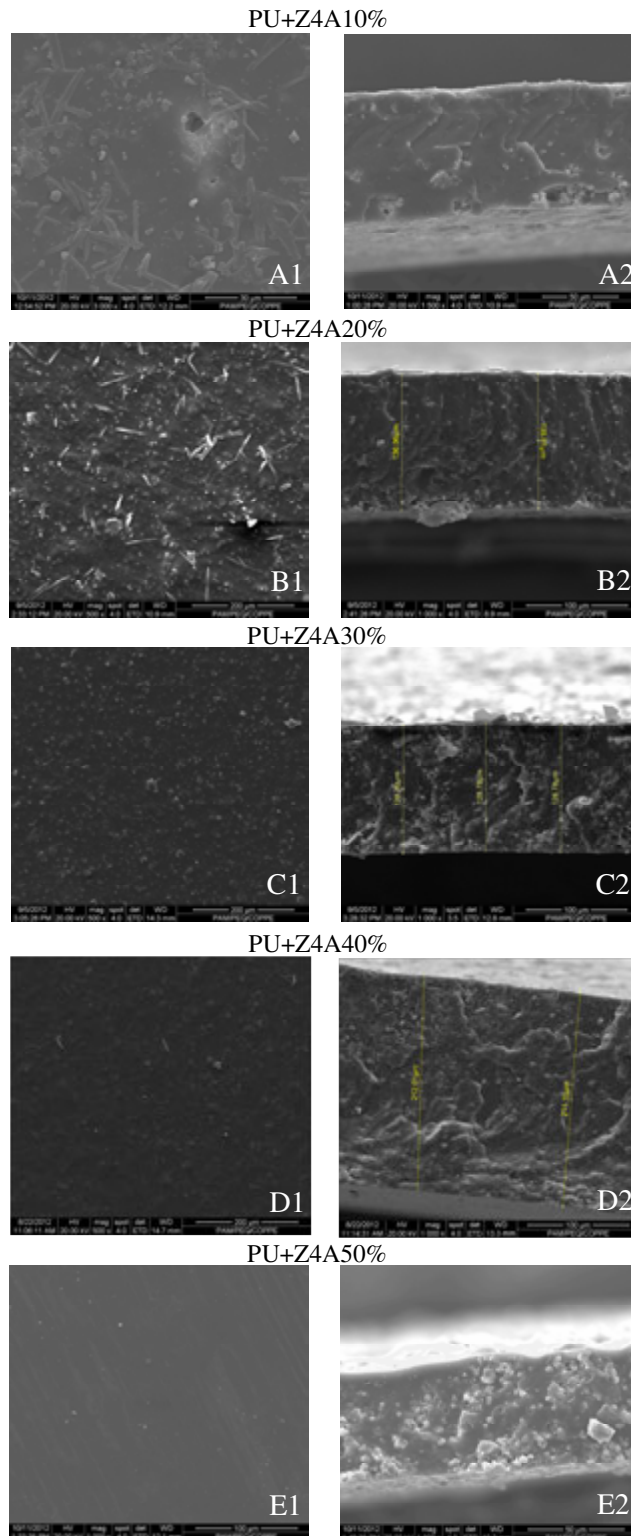


Figura 4.23 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z4A pelo método MT3. A - PU+Z4A10%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal; B) PU+Z4A20%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal; C) PU+Z4A30%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal; D) PU+Z4A40%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal; E) PU+Z4A50%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal.

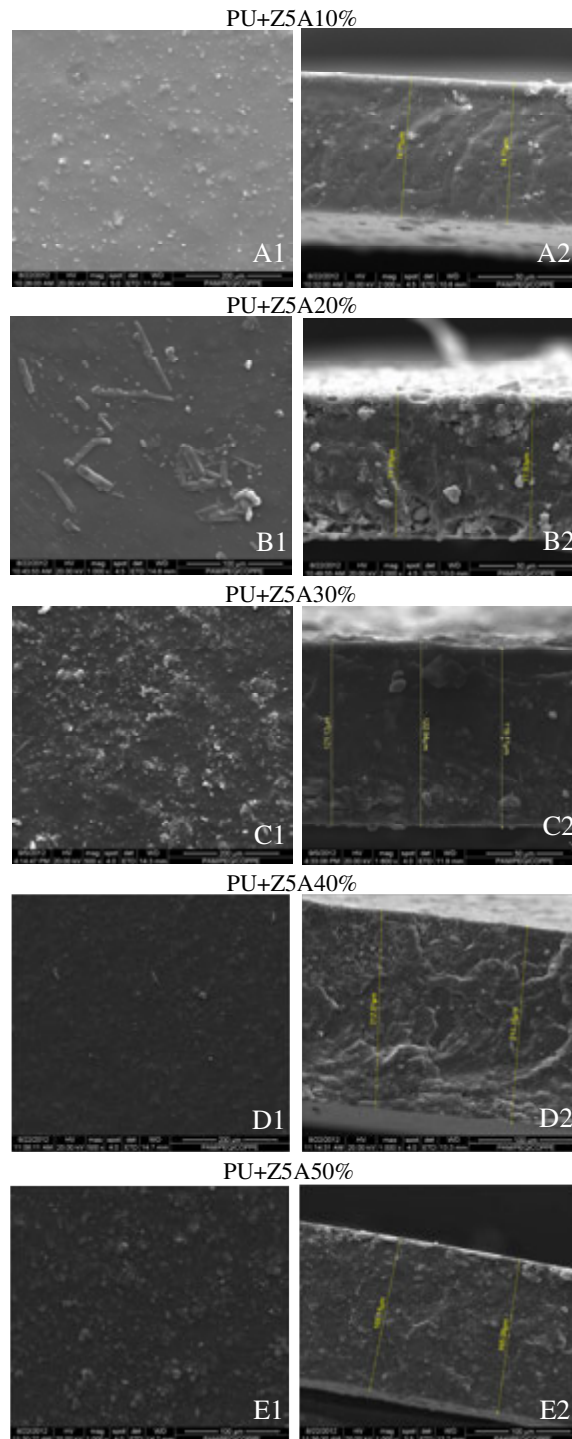


Figura 4.24 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z5A pelo método MT3. A - PU+Z5A10%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe camada superficial; B) PU+Z5A20%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal; C) PU+Z5A30%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal; D) PU+Z5A40%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal; E) PU+Z5A50%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal.

Da mesma forma que na MT2, as morfologias obtidas pelo MT3 influenciaram as propriedades de transporte das MMM em comparação com a membrana de PU. Conforme visto na Tabela 4.6, o aumento da concentração de zeólitas não proporcionou que a permeação seletiva de O₂ fosse melhorada, mesmo com a boa dispersão das zeólitas no PU. Além disso, as permeabilidades tanto de N₂ quanto de O₂ tiveram variações distintas que não proporcionou um aumento na seletividade O₂/N₂. Outro ponto que pode ter dificultado a permeação seletiva de O₂ se deve ao método aplicado, haja vista que o protocolo *priming* foi desenvolvido para polímeros vítreos cuja interação entre polímero-partícula é baixa, formando aglomerados. No caso de polímeros com regiões flexíveis, a mobilidade segmental da cadeia polimérica é maior e recobre as zeólitas, podendo aumentar a interação PU-zeólita e promover obstrução dos poros das partículas. Como consequência, o transporte de gases pela matriz de PU pode ter sido prevaletido. Ou seja, a MT3 auxiliou na diminuição da aglomeração, mas prejudicou a difusão de gases pelas zeólitas. Por outro lado, o desvio padrão das MMMs não foi elevado conforme visualizado na Figura 4.25 A1-A2 e B1-B2.

Tabela 4.6: Resultados de permeabilidade e seletividade aos gases O₂ e N₂ puros para as membranas produzidas conforme o método MT3

Concentração de Zeólitas (%)	PU+Z4A			PU+Z5A		
	P _{N2} (Barrer)	P _{O2} (Barrer)	α_{O_2/N_2}	P _{N2} (Barrer)	P _{O2} (Barrer)	α_{O_2/N_2}
0	1,05±0,01	3,29±0,47	3,14±0,50	1,05±0,01	3,29±0,47	3,14±0,50
10	1,31±0,12	3,58±0,10	3,02±0,17	1,80±0,09	5,98±0,32	3,32±0,74
20	1,00±0,08	3,53±0,38	3,51±0,47	1,14±0,08	4,08±0,13	3,58±0,13
30	1,70±0,34	5,42±0,15	3,18±0,33	1,55±0,23	5,07±0,03	3,25±0,24
40	1,22±0,12	3,58±0,10	2,93±0,29	1,12±0,13	2,66±0,82	2,38±0,41
50	1,21±0,11	3,49±0,39	2,88±0,25	0,76±0,11	2,25±0,15	3,05±0,08

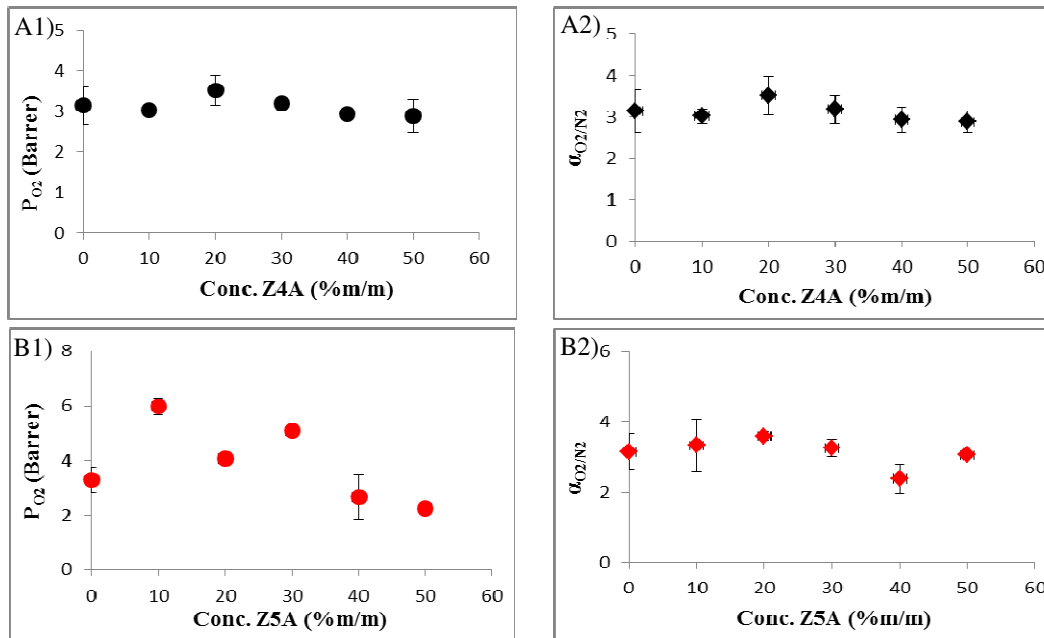


Figura 4.25 Gráficos de permeabilidade e seletividade ao O_2 para as membranas de matriz mista produzidas pelo método MT3. A1-A2) Permeabilidade e seletividade ao O_2 para as concentrações de Z4A; B1-B2) Permeabilidade e seletividade ao O_2 para as concentrações de Z5A.

4.4.4 Metodologia 4 (MT4)

AHMAD e HAGG (2012) produziram MMMs para separação de gases usando zeólitas 4A calcinadas (remoção de hidroxilas da superfície) na matriz polimérica de PVAc (Poliacetato de vinila), promovendo um tratamento térmico (*thermal annealing*) após a membrana ser formada. Este método gerou um aumento na seletividade O_2/N_2 em comparação com a MMM não tratada. Neste sentido, a metodologia 4 (MT4) era uma adaptação da técnica aplicada por AHMAD e HAGG (2012) para a confecção de MMMs de PU+zeólitas. Avaliou-se seu efeito sobre a morfologia e as propriedades de transporte nas MMMs com e sem o tratamento térmico (75°C por 1h). Anteriormente, as zeólitas foram calcinadas e a formação das MMMs foi realizada conforme a MT1 e, por fim, o processo de tratamento térmico. A concentração da Z4A e Z5A para a MT4 foi de 35% (m/m), sendo esta a concentração que maximizou a permeação seletiva de O_2 (AHMAD e HAGG, 2012). Na Figura 4.26, visualizam-se as MMMs de PU+Z4A e PU+Z5A confeccionadas pela MT4. Pode ser observado que as zeólitas ficaram dispersas homogeneamente.

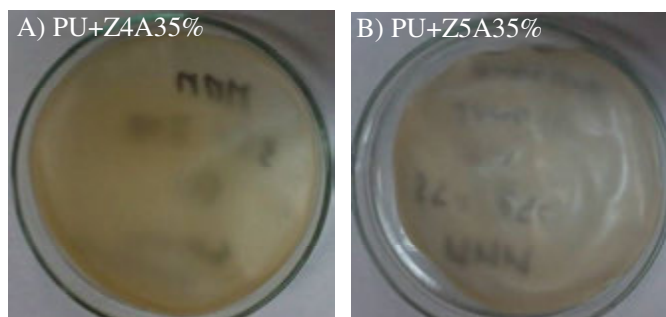


Figura 4.26 Fotos das membranas de matriz mista produzidas pelo método MT4. A) PU+Z4A35% (m/m); B) PU+Z5A35% (m/m).

A Figura 4.27 mostra as morfologias de PU+Z4A e PU+Z5A obtidas pela MT4. Fazendo comparação com as outras metodologias aplicadas, esta metodologia foi a que conseguiu a melhor dispersão das zeólitas no PU, independentemente do *annealing*, vista pelas fotomicrografias da camada superficial (A1-D1) e seção transversal (A2-D2). Esta distribuição homogênea na cadeia polimérica do PU pode ter sido da calcinação das zeólitas que removeu as hidroxilas superficiais, tornando as Z4A e Z5A mais apolar e, conseqüentemente, interagindo melhor com o PU. Além disso, o processo de sedimentação das zeólitas durante o processo de secagem foi evitado, devido ao uso de uma solução polimérica mais concentrada de PU (12%), gerando uma maior viscosidade. Na Figura 4.27 A3-D3, observa-se boa interação PU-zeólita.

Através da Tabela 4.7, comparando as MMMs produzidas sem e com tratamento térmico houve um aumento da seletividade O_2/N_2 para as MMMs com tratamento térmico, mas não foi significativo em comparação da membrana de PU, obtendo um incremento de 29% e 33% na seletividade O_2/N_2 para as MMMs PU+Z4A35% TT e PU+Z5A35% TT, respectivamente, conforme visto pela Figura 4.28. Outro possível fator que dificultou um aumento significativo da permeação seletiva de O_2 é dado pela maior interação PU+Zeólitas devido à calcinação, tornando as zeólitas mais apolares. Como provável consequência, a matriz polimérica de PU pode ter obstruído os poros da zeólitas, promovendo uma difusão de gases, preferencialmente, pela matriz polimérica.

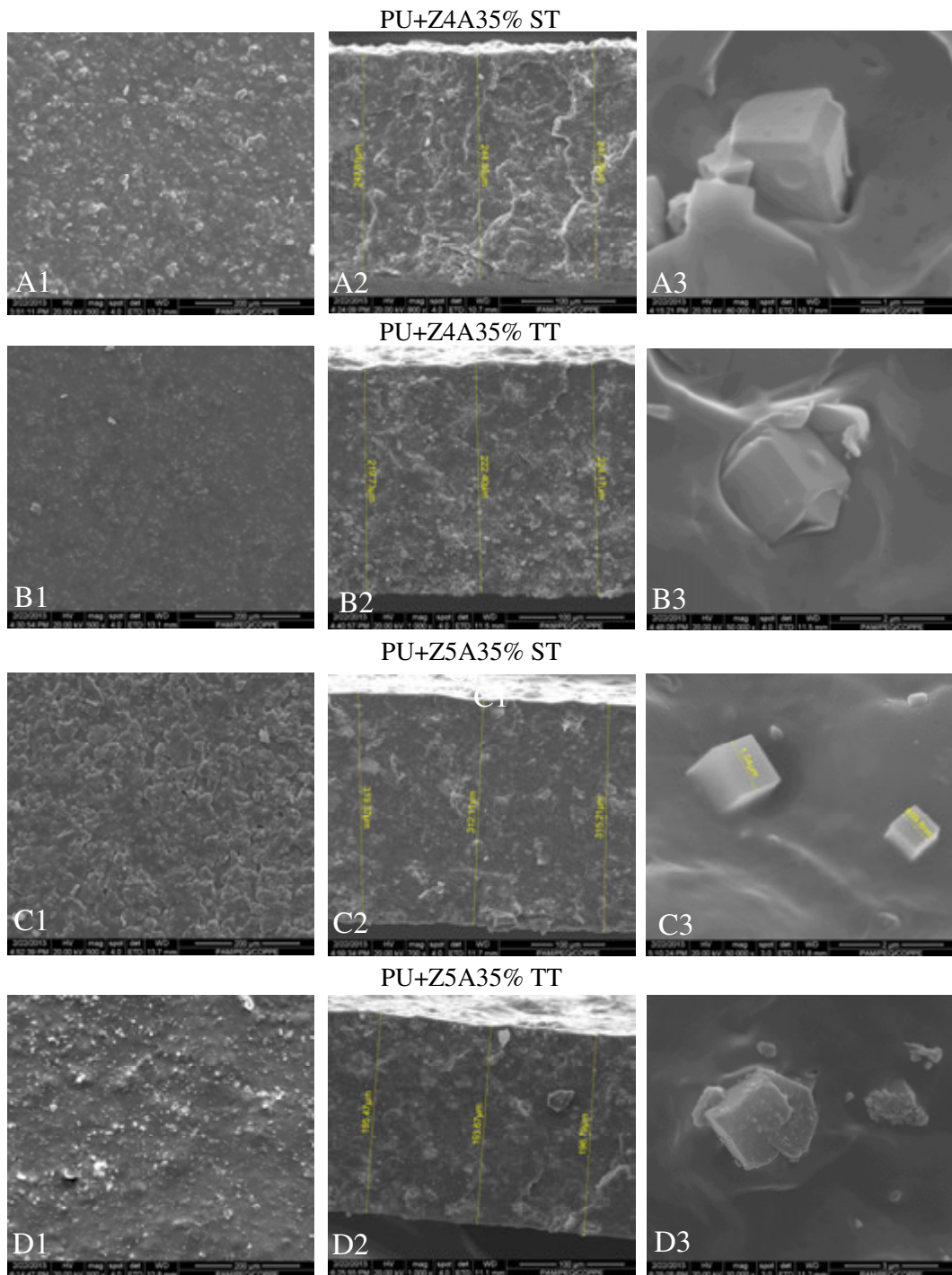


Figura 4.27 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z4A e Z5A pelo método MT4. A - PU+Z4A35% ST: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Interface polímero-partícula; B) PU+Z4A35% TT: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Interface polímero-partícula; C) PU+Z5A35% ST: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Interface polímero-partícula; D) PU+Z5A35% TT: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Interface polímero-partícula.

Tabela 4.7: Resultados de permeabilidade e seletividade aos gases O₂ e N₂ puros para as membranas produzidas conforme o método MT4

MEMBRANAS	P _{N₂} (Barrer)	P _{O₂} (Barrer)	α_{O_2/N_2}
PU puro	1,45±0,24	3,6±0,21	2,48
PU+Z4A35% ST*	1,23±0,12	3,57±0,12	2,87
PU+Z4A35% TT**	1,30±0,17	4,15±0,05	3,21
PU+Z5A35% ST*	2,17±0,21	5,13±0,35	2,39
PU+Z5A35% TT**	2,30±0,26	7,2±0,78	3,29

*Sem tratamento térmico; **Com tratamento térmico.

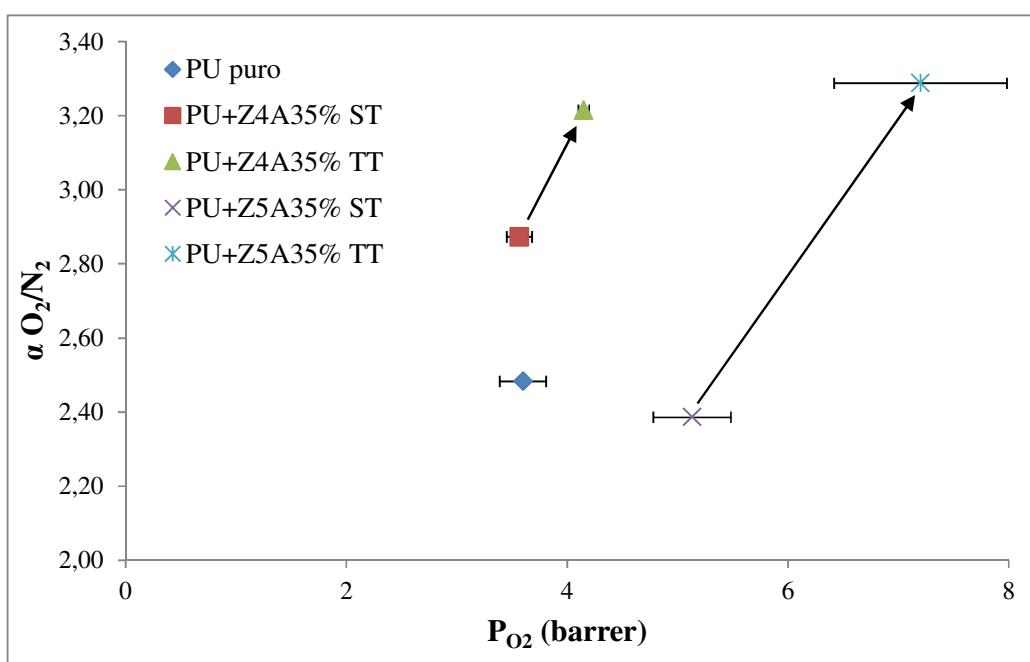


Figura 4.28 Gráfico de permeabilidade e seletividade ao O₂ para as membranas de matriz mista produzidas pelo método MT4. Verifica o incremento do valor das membranas que foram tratadas termicamente após a produção.

4.4.5 Metodologia 5 (MT5)

Devido à maior mobilidade segmental do PU, promovendo uma forte interação na interface PU-zeólitas, a metodologia 5 (MT5) foi aplicada para diminuir esta interação e conseqüentemente, incrementar a porção de permeação seletiva de O₂ através das zeólitas. Neste sentido, na MT5 inclui uma reticulação do PU usando o peróxido de dicumila (DCP) que em alta temperatura é degradado gerando radicais

livres que será ligado na cadeia polimérica de PU. Esta metodologia foi adaptada da técnica desenvolvida na tese de doutorado de OLIVEIRA (2012) no laboratório de processos de separação por membranas (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ).

O preparo da solução de PU e PU-zeólita 30% (m/m) foi realizado conforme a MT4, além de acrescentar o peróxido nas concentrações de 10 e 30% (m/m). Após a formação das membranas, o processo de reticulação foi feito por 1h a 170°C em estufa com fluxo de gás nitrogênio. Com isso, obteve-se membranas bem homogêneas e reticuladas conforme visualizado pela Figura 4.29.

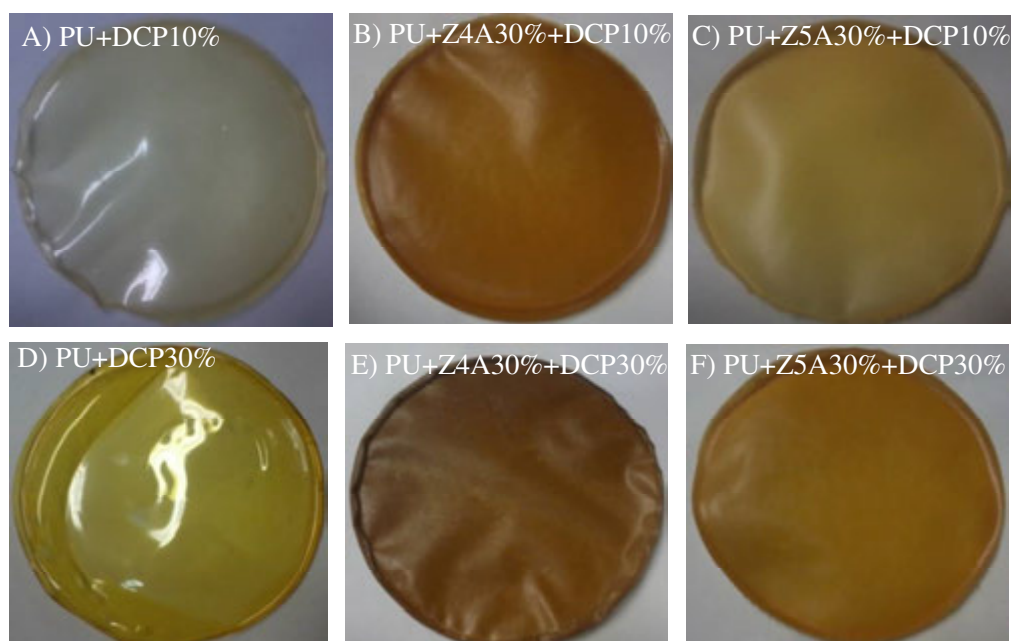


Figura 4.29 Fotos das membranas de matriz mista produzidas pelo método MT5. A) PU+DCP10%; B) PU+Z4A30%+DCP10%; C) PU+Z5A30%+DCP10%; D) PU+DCP30%; E) PU+Z4A30%+DCP30%; F) PU+Z5A30%+DCP30%.

As morfologias obtidas pela MT5 são mostradas nas Figuras 4.30 e 4.31. Pode-se observar que, nas membranas de PU com 10 e 30% (m/m) de DCP, ambas em A1-A2, formou-se uma membrana densa e sem defeitos. De modo geral, para as MMMs confeccionadas foram geradas morfologias com boa dispersão das zeólitas, mas ainda visualizam-se alguns pontos de aglomeração, sendo destacados nas Figuras 4.30 B3-C3 e 4.31 B3-C3.

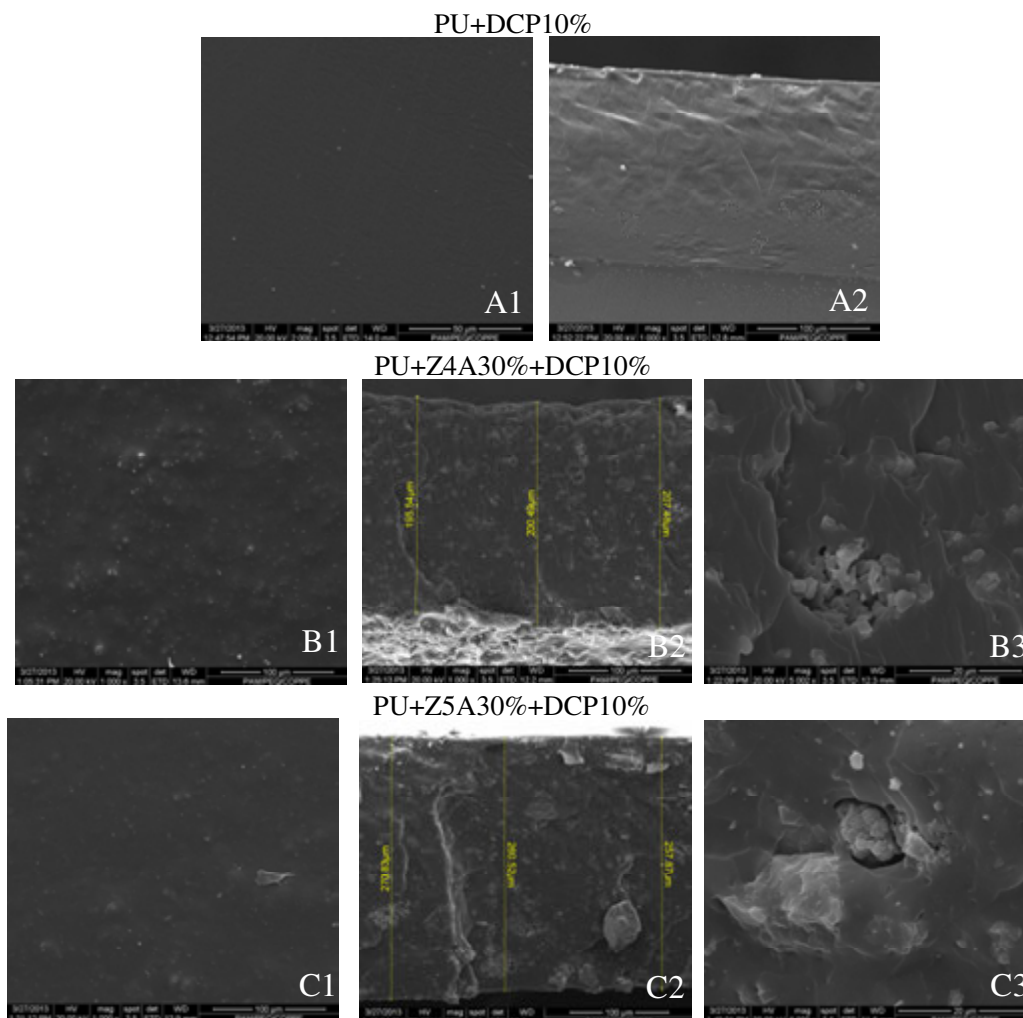


Figura 4.30 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z4A e Z5A produzidas pelo método MT5 com 10% de DCP. A - PU+DCP10%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal; B) PU+Z4A30%+DCP10%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal; C) PU+Z5A30%+DCP10%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal.

No caso das propriedades de transporte, ficou explicitado que a reticulação gerou valores de permeabilidade de N_2 e O_2 menores do que já obtidos nas metodologias anteriores. Além disso, não obteve nenhuma mudança significativa da seletividade O_2/N_2 . Na verdade, a seletividade diminuiu, podendo ser visto pela Tabela 4.8. Ou seja, o processo de reticulação nas MMMs pode ter proporcionado à restrição da mobilidade segmental do PU, intensificando a obstrução dos poros das zeólitas e, por fim, aglomerações das partículas inorgânicas, gerando espaços vazios e conseqüentemente, diminuição da seletividade O_2/N_2 .

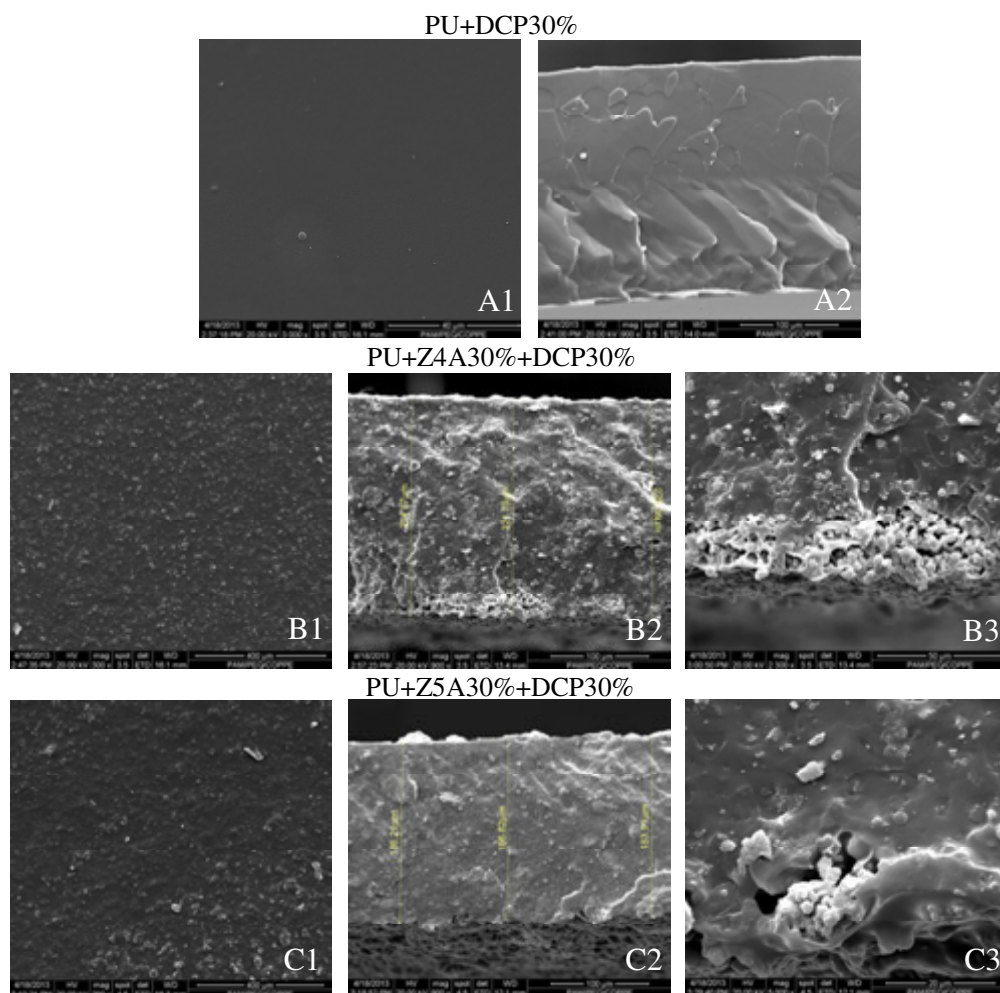


Figura 4.31 Fotomicrografias MEV das membranas de matriz mista com Z4A e Z5A produzidas pelo método MT5 com 30% de DCP. A - PU+DCP30%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal; B) PU+Z4A30%+DCP30%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal; C) PU+Z5A30%+DCP30%: 1) Camada superficial, 2) Seção Transversal, 3) Detalhe da seção transversal.

Tabela 4.8 Resultados de permeabilidade e seletividade aos gases O₂ e N₂ puros para as membranas produzidas conforme o método MT5

MEMBRANAS	P _{N₂} (Barrer)	P _{O₂} (Barrer)	α _{O₂/N₂}
PU+DCP10%	0,69±0,03	2,06±0,19	3,01
PU+Z4A30%+DCP10%	0,59±0,02	1,58±0,18	2,67
PU+Z5A30%+DCP10%	0,76±0,09	2,28±0,28	3,07
PU+DCP30%	0,45±0,02	1,17±,09	2,62
PU+Z4A30%+DCP30%	0,46±0,03	1,36±0,03	2,98
PU+Z5A30%+DCP30%	0,42±0,04	1,11±0,14	2,71

4.4.6 Desempenho das MMMs produzidas neste trabalho

A Figura 4.32 fornece um gráfico de permeabilidade O_2 e seletividade O_2/N_2 das MMMs produzidas em todas as metodologias aplicadas neste trabalho, comparando com a membrana de PU puro. Dentre as metodologias estudadas, em média a MT2 forneceu os melhores resultados de permeação de O_2 . Mas, a MMM PU+Z5A15% (m/m) da MT1 teve o maior aumento de seletividade, 140%. As metodologias MT3 e MT4 proporcionaram aumento da permeabilidade ao O_2 , mas sem maior seletividade e a MT5 resultou em diminuição tanto da permeabilidade quanto da seletividade.

A metodologia MT5 produziu membranas reticuladas, com o intuito de diminuir a mobilidade segmental do PU para que intensificasse a permeação dos gases através dos poros da zeólita. No entanto, tanto a permeabilidade quanto a seletividade foram menores do que a membrana de PU puro. Isso possivelmente ocorreu, pois a morfologia que obtida teve defeitos interfaciais PU-Zeólita e regiões de aglomeração que pode ter bloqueado o acesso dos gases aos poros das zeólitas, possibilitando a diminuição da seletividade O_2/N_2 . Além disso, a reticulação promoveu o aumento da rigidez da cadeia polimérica e, conseqüentemente, diminuindo a permeabilidade aos gases. Na Figura 4.33, a combinação do CASO 01 e CASO 03 tendem para um possível mecanismo de transporte dos gases conforme a morfologia obtida, sendo um mecanismo proposto por WANG *et al.*(2015).

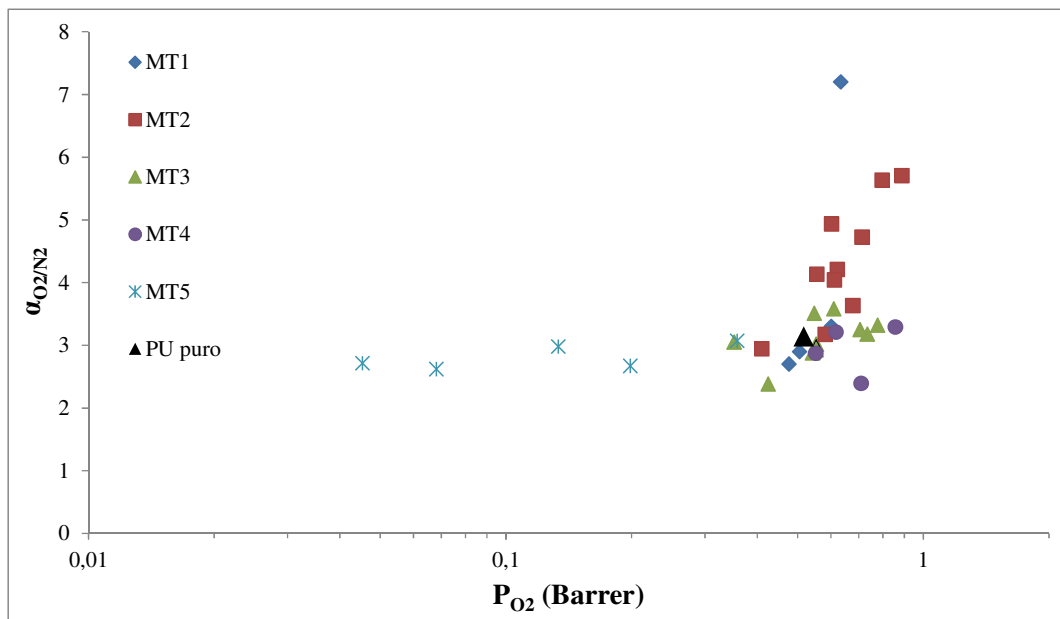


Figura 4.32 Gráfico resumindo todos os valores de permeabilidade e seletividade ao O_2 para as MMMs confeccionadas pelas metodologias MT1-MT5.

Para a MT4, o tratamento térmico proporcionou um aumento da permeação seletiva ao O₂, mas não o suficiente para caracterizar um efeito significativo, ou seja, o domínio do transporte de gases continua sendo pela matriz polimérica. Por outro lado, a morfologia obtida da MT4 foi a melhor dentre as outras metodologias, devido ao uso de zeólitas calcinadas, o que permitiu melhor dispersão no PU, evitando regiões de aglomeração. Neste sentido, o mecanismo de transporte mais apropriado para este tipo de morfologia e relação permeabilidade/seletividade tende pela combinação dos CASOS 02 e CASO 03 vistos na Figura 4.33, sendo que o CASO 03 seria o fator de maior proporção no mecanismo de transporte global.

Na MT3, o protocolo *priming* não foi a melhor técnica para confeccionar MMM de polímeros com cadeias flexíveis. Mesmo sendo uma técnica que evita a aglomeração de partículas (DONG *et al.*, 2013), a morfologia obtida possivelmente não permitiu o acesso mais efetivo dos gases aos poros das zeólita. Logo, o mecanismo de transporte por peneira molecular dos gases não foi efetivo. De modo geral, o possível transporte de gases e morfologia avaliada tende para a combinação dos CASOS 03 e 04, conforme a Figura 4.33, sendo que o CASO 03 seria novamente o fator de maior proporção no mecanismo de transporte global. Além disso, com a variação de concentração das zeólitas não houve uma MMM que maximiza as propriedades de transporte, ou seja, a metodologia não foi apropriada.

A metodologia MT2 que simplesmente foi uma mistura, por agitação magnética, da solução PU+zeólita, obteve morfologias bem distintas com a variação de concentração das zeólitas, influenciando na obtenção de uma MMM que aprimorasse os valores de permeabilidade e seletividade. Logo, as MMMs que obtiveram os melhores resultados das propriedades de transporte, apresentaram uma morfologia semelhante à combinação dos CASOS 02 e 04 da Figura 4.33. As regiões de aglomeração auxiliaram na permeação seletiva ao O₂, ou seja, o mecanismo de transporte por peneira molecular parecia estar ativo, mas ainda em proporção muito pequena, comparando com o transporte pela matriz polimérica de PU.

A MT1 que obteve o melhor resultado de seletividade ao O₂/N₂, tinha a metodologia mais simples aplicada em todo o estudo, a única diferença foi o uso do sonificador para diminuir o tamanho das partículas de zeólita. Contudo, ainda houve aglomeração de partículas na parte inferior da membrana devido à sedimentação durante o processo de secagem por evaporação de solvente e pela viscosidade da solução ser

baixa. Entretanto, as membranas tiveram boa dispersão das zeólitas e este aumento da seletividade O_2/N_2 se deve à diminuição da permeação de N_2 , ou seja, o mecanismo de transporte por peneira molecular pode ter sido de grande influencia no transporte global de gases da MMM. Logo, este mecanismo tenderia pela combinação dos CASOS 02 e 04 visualizados pela Figura 4.33.

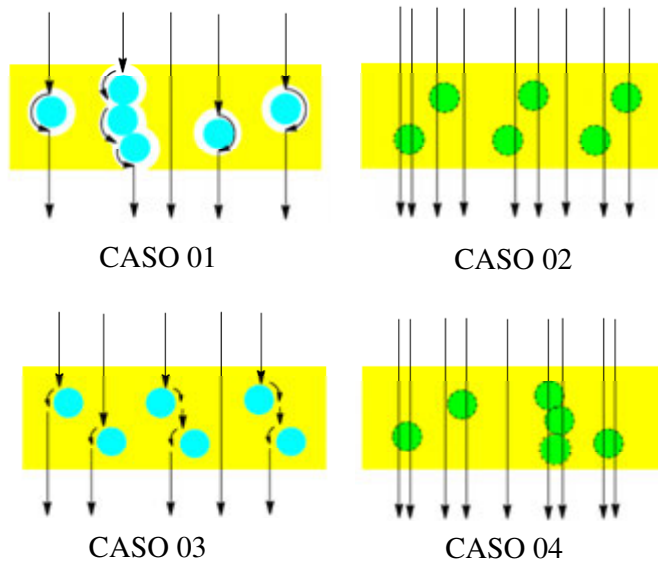


Figura 4.33 Diagrama esquemático do transporte de gases nas MMMs conforme a morfologia obtida.

Além dos parâmetros avaliados durante a aplicação das metodologias estudadas, outros parâmetros também influenciam direta ou indiretamente na obtenção de uma morfologia ideal que aprimore o mecanismo de transporte dos gases através das MMMs. Então, outras hipóteses também foram levantadas para auxiliar na avaliação deste conceito de membrana para separação de gases:

- *A escolha do polímero e zeólita:* para a separação de O_2/N_2 o uso de zeólitas 4A e 5A são os mais apropriados devido ao tamanho de poros serem próximos dos diâmetros cinético dos gases propostos, facilitando a separação pelo mecanismo de transporte por peneira molecular (CONG *et al.*, 2007). Para diminuir os espaços vazios na interface polímero-partícula, buscou-se usar um polímero com alta mobilidade segmental para envolver melhor a partícula, mas que evitasse o bloqueio parcial dos poros da zeólita. Então, polímeros elastoméricos foram avaliados, sabendo que não há muitos dados

na literatura, devido à permeação ser preferencialmente pela matriz polimérica (BASTANI *et al.*, 2013). Nesse sentido, tentou-se avaliar polímeros que combinam cadeias poliméricas rígidas e flexíveis para diminuir esta permeação pela matriz polimérica, logo a escolha foi o copolímero PU que fornece a combinação de alta mobilidade segmental mas com regiões rígidas, este conceito é um caminho promissor na produção de MMMs, segundo DONG *et al.* (2013).

- *Interação zeólita-solvente-polímero:* Segundo MAHAJAN e KOROS (2000), o sistema ideal de interação é quando a zeólita tem mais afinidade pelo polímero do que pelo solvente, enquanto que o polímero tem mais afinidade pela superfície zeólita do que pelo solvente. Nas metodologias estudadas, as soluções produzidas foram sempre PU-zeólita-THF, e sabe-se que o THF é o solvente do PU e não tem interação com as zeólitas, pois não é formada uma suspensão quando a solução está em repouso. Além disso, ocorreu uma baixa afinidade entre PU-Zeólita devido à superfície da partícula ser polar. Isso foi destacado quando a solução PU-Zeólita ficava em repouso, promovendo separação de fase. No caso da MT4, pela calcinação da zeólita a superfície ficou mais apolar e a solução teve maior homogeneidade. Mesmo assim, com a retirada do solvente, as zeólitas ficaram envolvidas pela matriz polimérica do PU.
- *Sedimentação das zeólitas:* a sedimentação é influenciada pela interação entre solução polimérica e partícula, tamanho da partícula, viscosidade da solução e tempo de secagem (BASTANI *et al.*, 2013). O tamanho das partículas nas MMMs produzidas ficou em torno de 1-3 μm , sendo um valor que promove sedimentação. Além disso, para diminuir a sedimentação nas metodologias MT4 e MT5 usou solução de PU 12%, enquanto que as metodologias anteriores foram de 8% e 6%. Este aumento da solução proporcionou aumento da espessura da membrana e conseqüentemente a diminuição da permeação.
- *Interação PU-zeólita:* Devido à alta mobilidade segmental do PU, os poros da zeólita podem ter ficado parcialmente bloqueadas, prejudicando o transporte preferencial dos gases pelas partículas. Possivelmente este bloqueio se deve pelo fato que o PU elastomérico usado tem uma

porcentagem maior de estrutura amorfa (flexível) do que cristalina (rígida) em sua cadeia polimérica e isso pode ser visto pelo difratograma de raio x do PU (Figura 4.17 da MT1) que não apresentou nenhum pico intenso da região cristalina (TIROUNI *et al.*, 2015).

Portanto, em conjunto, esses resultados apontam para um conceito de fabricação de MMM através da aplicação de metodologias adaptadas para MMMs produzidas de polímeros vítreos, fornecendo um conhecimento das morfologias obtidas, propriedades de transporte e caracterizações estruturais e térmicas.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O avanço tecnológico que se buscou nesta pesquisa para aumentar a eficiência de separação de O_2 é promissor. O uso de membranas de matriz mista para separação de gases tem grandes vantagens e o seu domínio seria de importância estratégica na indústria, principalmente em termos energéticos.

Este trabalho teve como foco principal a síntese de membranas de matriz mista de PU com Z4A e Z5A, sendo caracterizadas através de análises morfológicas, estruturais, térmicas e propriedades de transporte. Além disso, buscou-se aprimorar o estudo da confecção e caracterização de membranas em fibra oca anisotrópica composta de pele seletiva interna.

As principais conclusões observadas neste trabalho foram:

- As zeólitas 4A e 5A usadas para a síntese das membranas de matriz mista foram caracterizadas através das técnicas de MEV, EDS, DLS, FTIR e DRX. Elas confirmaram as propriedades esperadas para as Z4A e Z5A comerciais. Através do TPD de O_2 e N_2 na Z4A não foi observada uma interação significativa;
- A melhor morfologia de membranas em fibras ocas anisotrópicas compostas com pele seletiva interna de PU e suporte de PES foi dada pela condição C (DEB de 5 cm e pressão de solução de pele de 1,0 bar) que promoveu uma morfologia aparentemente sem defeitos na pele seletiva e boa aderência na interface suporte-pele. Mas, a permeação seletiva ao O_2 no módulo não foi observado, mesmo com recobrimento de silicone. Apesar disso, a técnica de preparação desta membrana em fibra oca é adequada e pode ser aprimorada;
- A síntese das MMMs pela metodologia MT2 (dissolução do polímero e dispersão das partículas simultaneamente por agitação mecânica) resultou em morfologias com boa dispersão das zeólitas nas MMMs. Com isso, obteve-se incremento da seletividade de 60% em Z4A e 86% em Z5A, ambas na concentração de 20% (m/m), respectivamente;

- Da mesma forma que a MT2, a metodologia MT1 (dissolução do polímero e dispersão das partículas simultaneamente por sonicador) alcançou o melhor resultado de seletividade ao O₂/N₂ e teve as seguintes caracterizações:
 - Pela análise de FTIR, verificou-se nas MMMs uma interação na faixa de banda entre 980-960 cm⁻¹, devido à interação de grupos polares da zeólita (grupamento T-O-T das zeólitas, onde T pode ser Si ou Al) com o grupamento éter (N-H do uretano), proporcionado pelo deslocamento da intensidade da banda com aumento da carga de zeólitas;
 - Por fim, verificou-se na MMM PU+Z5A15% que a seletividade O₂/N₂ teve um aumento significativo de 140%. Este resultado remete à morfologia da membrana que promoveu a melhor dispersão de partículas dentre as outras MMMs. Além disso, corrobora com a modificação da mobilidade segmental do PU, sendo observado na análise de DMA através do aumento da Tg de -24,4°C da membrana de PU puro para -17,6°C da MMM PU+Z5A15%, favorecendo o transporte seletivo de O₂/N₂ pela Z5A.

Com base nos resultados obtidos, indicam-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- a) Usar polímeros que mesclam cadeias rígidas e flexíveis, ou seja, os copolímeros seriam fortes candidatos para a síntese de MMM;
- b) Usar zeólitas em tamanho nanométrico para produzir MMMs em fibra oca com pele ultrafina. Além disso, as zeólitas estarão bem mais dispersas na matriz polimérica;
- c) Avaliar a real interação na interface polímero-partículas pela técnica de microscopia eletrônica FIB (*focused ion beam*) e a técnica de microtomografia de raio X;
- d) Avaliar o desempenho e a robustez das MMMs em condições reais de aplicação como altas temperaturas, altas pressões, contato com agentes químicos, e resistência mecânica;

- e) Aprofundar o conhecimento da síntese de MMMs em fibra oca, sendo o formato da membrana mais indicada para aplicação comercial;
- f) Por fim, aprimorar o sistema de permeação de gases, com acoplamento de transdutor de pressão, sensor de oxigênio apropriado para sistema fechado e cromatógrafo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, J., HAGG, M. B., 2012, *Effect of zeolite preheat treatment and membrane post heat treatment on the gas separation properties of PVAc/4A mixed matrix membrane*, Procedia Engineering, 44, 1655-1661.
- AI, X., HU, X., 2003, *Study on organic–inorganic hybrid membranes*, Huxue Jinzhan, 16, 654–659.
- ALMEIDA, C. L., GONCALVES, D., PINTO, M. R., AKCELROD, L., 2000. *Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 2: correlações entre morfologia e comportamentos térmico e mecânico*, Polímeros [online], 10, 193-201.
- ARMSTRONG, P. A., BENNETT, D. L., FOSTER, E. P., STEIN, E. E., 2005, *ITM Oxygen: The New Oxygen Supply for the New IGCC Market*, Presented at Gasification Technologies 2005, San Francisco, CA, 9-12 Outubro.
- AROON, M. A., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., MONTAZER-RAHMATI, M. M., 2010, *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review*, Separation and Purification Technology, 75(3), 229-242.
- BAE, T. H., LIU, J., LEE, J. S., KOROS, W. J., JONES, C. W., NAIR, S., 2009, *Facile high-yield solvothermal deposition of inorganic nanostructures on zeolites crystals for mixed matrix membrane fabrication*, J. of the American Chemical Society, 131, 14662-14663.
- BAKER, R. W., 2002, *Future directions of membrane gas separation technology*, Ind. Eng. Chem. Res., v. 41, n. 6, pp. 1393-1411.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*, 4 ed., New York, John Wiley & Sons, Ltd.
- BAKER, R. W., LOW, B. T., 2014, *Gas Separation Membrane Materials: A Perspective*, Macromolecules, 47, 6999-7013.

- BAKER, R. W., ROMAN, I. C., LONSDALE, H. K., 1987, *Liquid membranes for the production of oxygen enriched air. I. Introduction and passive liquid membranes*, Journal of Membrane Science, v. 31, n. 1 (Jan), pp. 15-29.
- BAKER, R. W., WIJMANS, J. G., 1995, *The Solution-diffusion Model: A Review*, J. Membr Sci. 107, 1.
- BARRER, R. M., 1968, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York, 1968.
- BARRER, R. M., JAMES, S. D., 1960, *Electrochemistry of crystal-polymer membranes. I. Resistance measurements*, J. Phys. Chem., 64, 417-438.
- BASTANI, D., ESMAEILI, N., ASADOLLAHI, M., 2013, *Polymeric Mixed Matrix Membranes containing Zeolites as filler for Gas Separation Applications: A review*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 375-393.
- BELAISSAOUI, B., MOULLEC, Y. L., HAGI, H., FAVRE, E., 2014, *Energy Efficient of Oxygen Enriched Air Production Technologies: Cryogeny vs Membranes*, Energy Procedia, 63, 497-503.
- BHIDE, D., STERN, S. A., 1991, *A New Evaluation of membrane processes for Oxygen Enrichment of Air. I. Identification of optimum operating conditions and process configuration*, J. MEMBR.SCI., 62, 13-35.
- BILLMEYER Jr, W.F., 2000, *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, Singapore, 238-290.
- BOOM, J. P., 1994, *Transport through zeolite filled polymeric membranes*, Ph. D. Thesis, The Netherlands: University of Twente.
- BOUMA, R. H. B., CHECCHETTI, A., CHIDICHIMO, G., DRIOLI, E., 1997, *Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase*, J. Membr. Sci., 128, 141-150.
- BRAGA JUNIOR, W. B., 2011, *Desenvolvimento de Membranas para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- BRECK, D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, Inc., New York, reprinted by Krieger, Malabar, Florida, 1984.
- BRUINS, P. F., 1970, *Silicone Technology*, Interscience Publisher: New York.
- McKEOWN, N. B., BUDD, P. M., 2010, *Exploitation of intrinsic microporosity in polymer-based materials*, *Macromolecules*, 43, 5163-5176.
- BURCHELL, T. D., OMATETE, O. O., GALLEG0, N. C., 2005, *Use of carbon fiber composite molecular sieves for air separation*, *Adsorption Science & Technology*, v. 23, n. 3, pp. 175-194.
- CAI, J., WANG, L., WU, PING., LI, Z., TONG, L., SUN, S., 2006, *Study on Oxygen Enrichment from Air by Application of the Gradient Magnetic Field*, *J. Magnetism and Magnetic Materials*.
- CASTLE, W. F., 2002, *Air Separation and Liquefaction: Recent Developments and Prospects for the Beginning of the New Millennium*, *Int. J. Refrig.*, 25, 158-172.
- CHEN, X., GARDELLA, J. R., 1994, *Surface Modification of Polymers by Blending Siloxane Block Copolymers*, *Macromolecules*, 27, 12.
- CHUNG, T.S., CHAN, S. S., WANG, R., LU, Z., HE, C., 2003, *Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes*, *J. Membr. Sci.*, 211, 91–100.
- CHUNG, T.-S., JIANG, L. Y., LI, Y., KULPRATHIPANJA, S., 2007, *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation*, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 483 – 507.
- CIOBANU, G., CARJA, G., CIOBANU, O., 2008, *Structure of mixed matrix membranes made with SAPO - 5 zeolite in polyurethane matrix*, *Micropor.*
- CLARIZIA, G., ALGIERI, C. , REGINA, A., DRIOLI, E., 2008, *Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: gas transport and surface properties*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 67-74.

- CLARIZIA, G., ALGIERI, C., DRIOLI, E., 2004, *Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane*, Polymer, 45, 5671-5681.
- CLOUGH, S. B., SCHNEIDER, N. S., 1968, J. Macromol. Sci. Phys., B2, 553.
- COHEN, M. H., TURNBULL, D., 1959, *Molecular transport in liquids and glasses*, J. Chem. Phys., 31, 1164–1169.
- CONG, H., RADOSZ, M., TOWLER, B. F., SHEN, Y., 2007, *Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation*, Separation and Purification Technology, 55, 281-291.
- COOPER, S. L., TOBOLSKY, A. V., 1966, *Properties of linear elastomeric polyurethanes*, Journal of Applied Polymer Science, Princeton, New Jersey, 10, 12, 1837-1844.
- CORNELIUS, C. J., MARAND, E., 2002, *Hybrid Silica-polyimide composite membranes: gas transport properties*, Journal of Membrane Science, 202, 97-118.
- DOROSTI, F., OMIDKHAH, M.R., PEDRAM, M. Z., MOGHADAM, F., 2011, *Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide-zeolite mixed matrix membrane for gas separation*, Chemical Engineering Journal, 171 (3), 1469-1476.
- DONG, G., LI, H., CHEN, V., 2013, *Challenges and opportunities for mixed matrix membranes for gas separation*, J. of Materials Chemistry A, 1, 4610-4630.
- DUVAL, J. M., 1995, *Adsorbent filled polymeric membranes*. PhD thesis. The Netherlands: University of Twente.
- EKINER, O. M., KULKARNI, S. S., 2003, *Process for making hollow fiber mixed matrix membranes*, US patent 6663805.
- FAVRE, E., 2007, *Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?*, J. Membrane Sci., 294, 50-59.

- FERRAZ, H. C., 2003, *Membranas de transporte facilitado para separação de oxigênio utilizando biotransportadores*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FIGOLI, A., SAGER, W. F. C., MULDER, M. H. V., 2001, *Facilitated Oxygen Transport in Liquid Membranes: Review and New Concepts*, J. Memb. Sci., 181, 97.
- FIGUEIREDO, K. C. S, 2008, *Desenvolvimento de membrana com mioglobina para a permeação seletiva de oxigênio*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FREEMAN, B.D., 2005, *Novel nanocomposite membrane structures for H₂ separations*, Final Technical Progress Report Prepared for the U.S. Department of Energy.
- FRIESS, K., HYNEK, V., SÍPEK, M., KUJAWSKI, W. M., VOPICKA, O., ZGAZAR, M., 2011, *Permeation and Sorption properties of poly(ether-block-amide) membranes filled by two types of zeolites*, Separation and Purification Technology, 80 (3), 418-427.
- GOLEMME, G., BRUNO, A., MANES, R., MUOIO, D., 2006, *Preparation and properties of superglassy polymers – zeolite mixed matrix membranes*, Desalination, 200, 440-442.
- GORDON, R. D., CUSSLER, E. L., 1999, *Possible air separations with superconducting membranes*, AIChE Journal, 45, 2313-2325.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., 2006, *Processos e Separação por Membranas*, Rio de Janeiro, e-papers.
- HASHEMIFARD, S. A., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., 2010, *Prediction of Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes using Theoretical Models*, Journal of Membrane Science, 347, 53-61.

- HASSE, D. J., KULKARNI, S., CORBIN, D. R., PATEL, A. N., 2003, *Mixed matrix membranes incorporating chabazite type molecular sieves*, USPatent 6626980 B2.
- HE, Z., PINNAU, I., MORISATO, A., 2002, *Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation*, Desalination, 146, 11–5.
- HENIS, J.M.S., TRIPODI, M.K., 1980, *A Novel Approach to Gas Separations Using Composite Hollow Fiber Membranes*, Sep. Sci. Technol. 15, 1059.
- HENNEPE, H. J. C., BARGEMAN, D., MULDER, M.H.V., SMOLDERS, C. A., 1987, *Zeolite - filled silicone rubber membranes: part 1. membrane pervaporation and pervaporation results*, J. Membr. Sci., 35 (1), 39 – 55.
- HIBSHMAN, C., CORNELIUS, C. J., MARAND, E., 2003, *The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hybrid membranes*, J. Membr. Sci., 211, 25–40.
- HILLOCK, A. M. W., MILLER, S. J., KOROS, W. J., 2008, *Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: Effects of sieve surface modification*, J. Membr. Sci., 314, 193-199.
- HIGUCHI, A., YOSHIDA, T., IMIZU, T., MIZOGUCHI, K., HE, Z., PINNAU, I., NAGAI, K., FREEMAN, B. D., 2000a, *Gas permeation of fullerene-dispersed poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes*, J. Polym. Sci., B 38, 1749–1755.
- HIGUCHI, A., AGATSUMA, T., UEMIYA, S., KOJIMA, T., MIZOGUCHI, K., PINNAU, I., NAGAI, K., FREEMAN, B. D., 2000b, *Preparation and gas permeation of immobilized fullerene membranes*, J. Appl. Polym. Sci., 7, 529–537.
- HILL, R. J., 2006, *Reverse-selective diffusion in nanocomposite membranes*, Phys. Rev. Lett., 96, 216001–216004.
- HOLDEN, G., BISHOP, E. T., LEGGE, N. R., 1967, *Thermoplastic Elastomers*, J. Polym. Sci., C26, 37.

- HU, C. C., LIU, T-C., LEE, K-R., RUAAN, R-C., LAI, J-Y, 2006, *Zeolite-filled PMMA composite membranes: influence of coupling agent addition on gas separation properties*, Desalination, 193 (1-3), 14-24.
- HU, Q., MARAND, E., DHINGRA, S., FRITSCH, D., WEN, J., WILKES, G., 1997, *Poly(amideimide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes: fabrication and characterization*, J. Membr. Sci., 135, 65–79.
- HUANG, Z., LI, Y., WEN, R., TEOH, M. M., KULPRATHIPANJA, S., 2006, *Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES-Zeolites 4A mixed matrix membranes*, Journal of Applied Polymer Science, 101, 3800-3805.
- HUSAIN, S., KOROS, W. J., 2007, *Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ - 13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation*, J. Membr. Sci., 288, 195–207.
- ISMAIL, A. F., KUSWORO, T. D., MUSTAFA, A., 2008, *Enhanced gas Permeation Performance of Polyethersulfone Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes using Novel Dynasylan Amino Silane Agent*, Journal of Membrane Science, 319, 306-312,
- IWATA, M., ADACHI, T., TOMIDOKORO, M., OHTA, M., KOBAYASHI, T., 2003, *Hybrid sol-gel membranes of polyacrylonitrile-tetraethoxysilane composites for gas permselectivity*, J. Appl. Polym. Sci., 88, 1752–1759.
- JHA, P., WAY, J. D., 2008, *Carbon dioxide selective mixed-matrix membranes formulation and characterization using rubbery substituted polyphosphazene*, J. Membr. Sci., 324 (1–2), 151–161.
- JIA, M., PEINEMANN, K.V., BEHLING, R. D., 1992, *Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes*, J. Membr. Sci., 73, 119–28.
- JIANG, L. Y., CHUNG, T. S., KULPRATHIPANJA, S., 2006b, *A novel approach to fabricate mixed matrix hollow fibers with superior intimate polymer/zeolite interface for gas separation*, AIChE J., 52, 2898–908.

- JOHNSON, B. M., BAKER, R. W., MATSON, S. L., *et al.*, 1987, *Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air. II. Facilitated-transport membranes*, Journal of Membrane Science, v. 31, n. 1, pp. 31-67.
- KIM, J. H., LEE, Y. M., 2001, *Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes*, J. Membr. Sci., 193, 209–225.
- KIM, S., PECHAR, T. W., MARAND, E., 2006, *Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation*, Desalination, 192, 330-339.
- KONG, Y., DU, H., YANG, J., SHI, D., WANG, Y., ZHANG, Y., XIN, D. W., 2002, *Study on polyimide/TiO₂ nanocomposite membranes for gas separation*, Desalination, 146, 49–55.
- KOROS, W. J., WALLACE, D., WIND, J. D., MILLER, S. J., BICKEL, C. S., VU, D.Q., 2004 *Crosslinked and crosslinkable hollow fiber mixed matrix membrane and method of making the same*, US patent 6755900.
- KOROS, W. J., 2002, *Gas Separation Membranes: Needs for Combined Materials Science and Processing Approaches*, Macromol. Symp., 188, 13-22.
- KOROS, W. J., MAHAJAN, R., 2000, *Pushing the Limits in Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies*, J. Memb. Sci. 175, 181-196.
- KOROS, W. J., MOADDEB, M., 1996, *Gas Barrier Polymers*. In: Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications. Boca Raton, CRC Press.
- KRICHELDORF, H. R., NUYKEN, O., SWIFT, G., 2005, *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker NY, Second Edition.
- KULKARNI, S. S., DAVID, H. J., CORBIN, D. R., PATEL, A. N., 2003, *Gas separation membrane with organosilicon-treated molecular sieve*, USpatent 6580860.
- KULPRATHIPANJA, S., 2010, *Zeolites in industrial separation and catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- KULPRATHIPANJA, S., FUNK, E.W., KULKARNI, S.S., CHANG, Y.A., 1988a, *Separation of a monosaccharide with mixed matrix membranes*, USPatent 4735193.
- KULPRATHIPANJA, S., NEUZIL, R. W., Li, N.N., 1988b, *Separation of fluids by means of mixed matrix membranes*. USPatent 4740219.
- KURAOKA, K., *et al.*, 2006, *Ship-in-a-bottle Synthesis of a Cobalt Phthalocyanine/porous Glass Composite Membrane for Oxygen Separation*, Journal of Membrane Science, 286, 12-14.
- KUSWORO, T. D., ISMAIL, A. F., MUSTAFA, A., MATSUURA, T., 2008, *Dependence of membrane morphology and performance on preparation conditions: The shear rate effect in membrane casting*, Separation and Purification Technology, 61 (3), 249-257.
- LEVICH, V.G., KRYLOV, V.S., *Surface-tension-drive phenomena*, 1969, Annu Rev Fluid Mech, 1, 293–316.
- LI, Y., 2006, *Development of mixed matrix membranes for gas separation application*, PhD Thesis. Singapore: National University of Singapore.
- LI, Y., CHUNG, T. S., CAO, C., KULPRATHIPANJA, S., 2005, *The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes*, J Membr Sci, 260, 45–55.
- LI, Y., GUAN, H. M., CHUNG, T. S., KULPRATHIPANJA, S., 2006b, *Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes*, J. Membr. Sci., 275, 17–28.
- LI, Y., KRANTZ, W. B., CHUNG, T-S., 2007, *A novel primer to prevent nanoparticle agglomeration in mixed matrix membranes*, AIChE, Journal, 53, 2470.

- LI, F., CHUNG, T.-S., KAWI, S., 2010, *Facilitated Transport by Hybrid POSS[®]-Matrimid[®]-Zn²⁺ Nanocomposite Membranes for the Separation of Natural Gas*, Journal of Membrane Science, 356, 14-21.
- LI, H., HU, Y., DITARANTO, M., WILLSON, D., YAN, J., 2013, *Optimization of cryogenic CO₂ purification for oxy-coal combustion, Facilitated Transport by Hybrid POSS[®]-Matrimid[®]-Zn²⁺ Nanocomposite Membrane*, Energy Procedia, 37, 1341-1347.
- LOEB, S., SOURIRAJAN, S., 1963, *Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in Saline Water Conversion-II*, Advances in Chemistry Series Number 28, American Chemical Society, Washington, DC, 117-132.
- MAHAJAN, R., 2000, *Formation, characterization and modeling of mixed matrix membrane materials*, PhD thesis. University of Texas at Austin.
- MAHAJAN, R., BURNS, R., SCHAEFFER, M., KOROS, W. J., 2002, *Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials*, J. Appl. Poly. Sci., 86, 881-90.
- MAHAJAN, R., KOROS, W. J., 2000, *Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials*, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2692-6.
- MAHAJAN, R., KOROS, W. J., 2002a, *Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1*, Polym. Eng. Sci., 42, 1420-31.
- MAHAJAN, R., KOROS, W. J., 2002b, *Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2*, Polym. Eng. Sci., 42, 1432-41.
- MATSON, S. L., LONSDALE, H. K., 1987, *Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air. III. Process design and economics*, Journal of Membrane Science, v. 31, n. 1 (Jan), pp. 69-87.
- MAXWELL, C., 1873, *Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. 1, Oxford University Press, London, 1873.
- MAZUMBER, B., 2000, *Silicon and its Compounds*, Science Publishers, Inc.:Enfield, NH, 2000.

- MERKEL, T. C., FREEMAN, B. D., SPONTAK, R. J., HE, Z., PINNAU, I., MEAKIN, P., HILL, A. J., 2002, *Ultrapermearable, reverse-selective nanocomposite membranes*, Science, 296, 519–522.
- MERKEL, T. C., FREEMAN, B. D., SPONTAK, R. J., HE, Z., PINNAU, I., MEAKIN, P., HILL, A. J., 2003, *Sorption, transport and structural evidence for enhanced free volume in poly(4-methyl-2-pentyne)/fumed silica nanocomposite membranes*, Chem. Mater., 15, 109–123.
- MILLER, S. J., MUNSON, C. L., KULKARNI, S. S., HASSE, D. J., 2002, *Purification of p-xylene using composite mixed matrix membranes*, USpatent 6500233.
- MILLER, S. J., KUPERMAN, A., VU, D. Q., 2006, *Mixed matrix membranes with low silica-to-alumina ratio molecular sieves and methods for making and using these membranes*, USPatent 7138006 B2.
- MILLER, S. J., KUPERMAN, A., VU, D. Q., 2007, *Mixed matrix membranes with small pore molecular sieves and methods for making and using these membranes*, USPatent 7166146 B2.
- MOADDEB M., KOROS W. J., 1997, *Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles*, J. Membr. Sci., 125, 143–206.
- MOERMANS, B., BEUCKELAER, W. D., VANKELECOM, I. F. J., RAVISHANKAR, R., MARTENS, J. A., JACOBS, P. A., 2000, *Incorporation of nano-sized zeolites in membranes*, Chem. Commun., 24, 2467–2468.
- MOURE, G. T., CUNHA P., SANTOS M. E., SEBASTIAN G. V., *Um Caminho para Mitigação das Mudanças Climáticas*, Atividades do Projeto Sistêmico de Sequestro de Carbono da Petrobras (CENPES), palestra apresentada no I Workshop sobre Transporte Facilitado em Membranas Sintéticas, 25 e 26 Julho de 2006, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MULDER, M. H., 1991, *Basic principles of membranes technology*, Holanda: Kluwer Acad. Pub.

- NISHIDE, H., *et al.*, 1986, *Highly Selective Transport of Molecular Oxygen in a Polymer Containing a Cobalt Porphyrin Complex as a Fixed Carrier*, Chem. Rev., 84, 137-203.
- NISHIDE, H., OHYANAGI, M., FUNADA, Y., 1987, *Oxygen transport behavior through the membrane containing a fixed carrier and adhered to a second polymer*, Macromolecules, v. 20, pp. 2312-2313.
- NISHIDE, H. *et al.*, 1988, *Oxygen Binding and Transport in the Membrane of Poly[[tetrakis(methacrylamidophenyl)porphinato]Cobalto-co-hexylmethacrylate]*, Macromolecules, 21, 2910-2913.
- OKUI, T., SAITO, Y., OKUBO, T., SADAKATA, M., 1995, *Gas permeation of porous organic/inorganic hybrid membranes*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 5, 127–134.
- OLIVEIRA, D. R., 2012, *Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PAL, R., 2008, *Permeation Models for Mixed Matrix Membranes*, Journal of Colloid and Interface Science, 317, 191-198.
- PAN, F., PENG, F., LU, L., WANG, J., JIANG, Z., 2008, *Molecular Simulation on Penetrants Diffusion at the Interface Region of Organic-Inorganic Hybrid Membranes*, Chemical Engineering Science, 63, 1072-1080.
- PANDEY, P., CHAUHAN, R. S., 2001, *Membranes for Gas Separation*, Angew. Chem. Int. Ed., 37, 853-893.
- PATEL, N. P., ZIELINSKI, J. M., SAMSETH, J., SPONTAK, R. J., 2004, *Effects of pressure and nanoparticle functionality on CO₂-selective nanocomposites derived from crosslinked poly(ethylene glycol)*, Macromol. Chem. Phys., 205, 2409–2419.
- PARK, H. B., KIM, J. K., NAM, S. Y., LEE, Y. M., 2003, *Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties*, J. Membr. Sci., 220, 59–73.

- PECHAR, T. W., TSAPATSI, M., MARAND, E., DAVIS, R., 2002, *Preparation and Characterization of a Glassy Fluorinated Polyimide Zeolite-Mixed Matrix Membrane*, Desalination, 146, 3-9.
- PECHAR, T. W., KIM, S., VAUGHAN, B., MARAND, E., BARANAUSKAS, V., RIFFLE, J., *et al.*, 2006, *Preparation and characterization of a poly (imide siloxane) and zeolite L mixed matrix membrane*, J. Membr. Sci., 277, 210–218.
- PEÑA, Y. P., RONDÓN, W., 2013, *Linde Type A Zeolite and Type Y Faujasite as a solid-phase for Lead, Cadmium, Nickel and Cobalt Preconcentration and Determination using a Flow Injection System Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry*, American Journal of Analytical Chemistry, 4, 387-397.
- PEREZ, E. V., FERRARIS, K. J. J. P., MUSSELMAN, I. H., 2009, *Mixed-matrix Membranes Containing MOF-5 for Gas Separations*, Journal of Membrane Science, 328, 165-173.
- PHAIR, J. W., BADWAL, S. P. S., 2006, *Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation*, Science and Technology of Advanced Materials, 7, 792-805.
- POLLO, L. D., 2008, *Síntese e Caracterização de Poliuretano contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- POLOTSKAYA, G. A., ANDREEVA, D. V., ELYASHEVICH, G. K., 1999, *Investigation of gas diffusion through films of fullerene-containing poly(phenylene oxide)*, Tech. Phys. Lett., 25, 555–557.
- PORTER, M., 1989, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, William Andrew Inc., 604.
- PREETHI, N., SHINOHARA, H., NISHIDE, H., 2006, *Reversible Oxygen-binding and Facilitated Oxygen Transport in Membranes of Polyvinylimidazole Complexed with Cobalt-phthalocyanine*, Reactive & Functional Polymers, 66, 851-855.

- ROBESON, L. M., 1999, *Polymer Membranes for Gas Separation*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4, 549-552.
- ROBESON, L. M., 2008, *The Upper Bound Revisited*, Journal of Membrane Science, 320, 390-400.
- RYBAK, A., DUDEK, G., KRASOWSKA, M., STRZELEWICZ, A., GRZYWNA, Z. J., SYSEL, P., 2014, *Magnetic mixed matrix membranes in air separation*, Chemical Papers, 68(10), 1332-1340.
- SANDERS, D. F., SMITH, Z. P., GUO, R., ROBESON, L. M., McGRATH, J. E., PAUL, D. R., FREEMAN, B. D., 2013, *Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review*, Polymer, v. 54, 4729-4761.
- SCHIESTEL, T., KILGUS, M., PETER, S., CASPARY, K. J., WANG, H., CARO, J., 2007, *Hollow Fiber Perovskite Membranes for Oxygen Separation*, J. Memb. Sci, 258, 1-4.
- SEN, D., KALIPÇILAR, H., YILMAZ, L., 2007, *Development of Polycarbonate based zeolite 4A filled Mixed Matrix Gas Separation Membranes*, Journal of Membrane Science, 303, 194-203.
- SHARD, A. G., DAVIES, M. C., TENDLER, S. J. B., JACKSON, D. E., LAN, P. N., SCACHT, E., PURBRICK, M. D., 1995, *Surface organization of polyurethanes observed by static secondary ion mass spectrometry*, Polymer, 36, 775.
- SHARMA, P., YEO, J-G., KIM, D. K., CHO, C. H., 2012, *Organic additive free synthesis of mesoporous nanocrystalline NaA zeolite using high concentration inorganic precursors*, Journal of Materials Chemistry, 22, 2838-2843.
- SHEKHAWAT, D., LUEBKE, D. R., PENNLIN, H.W., 2003, *A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes*, U.S. Department of Energy.
- SHENTU, B., NISHIDE, H., 2003, *Facilitated Oxygen Transport Membranes of Picket-fence cobaltoporphyin Complexed with Various Polymers Matrixes*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 5954-5958.

- SHU, Sh., 2007, *Engineering the performance of mixed matrix membranes for gas separations*, Ph.D.Thesis, Georgia Institute of Technology.
- SHU, S., HUSAIN, S., KOROS, W. J., 2006, *Formation of nanoscale morphology on zeolite surface for enhanced interfacial interaction in mixed matrix membranes*, Chicago, IL: North American Membrane Society.
- SILVA, S. E., 2009, *Caracterização do Transporte Facilitado em membranas contendo biotransportadores para separação do oxigênio*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SMAIHI, M., JERMOUMI, T., MARIGNAN, J., NOBLE, R. D., 1996, *Organic-inorganic gas separation membranes: preparation and characterization*, J. Membr. Sci., 116, 211-220.
- STERN, S. A., 1994, *Polymers for gas separation: The next decade*, Journal of Membrane Science, v. 94, pp. 1-65.
- STRZELEWICZ, A., GRZYWNA, Z. J., 2007, *Studies on the Air Membrane Separation in the Presence of a Magnetic Field*, J. Memb, Sci., 294, 60-67.
- SUER, M. G., BAC, N., YILMAZ, L., 1994, *Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed membranes*, Journal of Membrane Science, 91, 77.
- SUNDKVIST, S. G., GRIFFIN, T., THORSHAUG, N. P., 2001, *AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane - Gas Turbine*, Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, October 26.
- SUZUKI, T *et al.*, 1994, *Effect os Carrier Concentration on the Facilitated Oxygen Transport in a Polymer Membrane*, Polym. Adv. Techn, 55, 253-256.
- TANTEKIN-ERSOLMAZ, S. B., ATALAY-ORAL, C., SENATALAR, A. E., SCHOEMAN, B., STERTE, J., 2000, *Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes*, J. Membr. Sci., 175(2), 285-288.

- TIROUNI, I., SADEGHI, M., PAKIZEH, M., 2015, *Separation of C₃H₈ and C₂H₆ from CH₄ in polyurethane-zeolite 4A and ZSM-5 mixed matrix membranes*, Separation and Purification Technology, 141, 394-402.
- TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B., 2001, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Structure Commission of the International Zeolite Association, 4 edition.
- TSUCHIDA, E. *et al.*, 1987, *Facilitated Transport of Molecular Oxygen in the Membranes of Polymer-Coordinated Cobalt Schiff Base Complexes*, Macromolecules, 20, 1907-1912.
- US Department of Energy Report. *Materials for separation technology: energy and emission reduction opportunities*, http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/imf/pdfs/separationsreport.pdf; 2005.
- VANKELECOM, I. F. J., MERCKX E., LUTS M., UYTTERHOEVEN, J. B., 1995, *Incorporation of zeolite in polyimide membranes*, J. Phys. Chem., 99, 13187–13279.
- VINH-THANG, H., KALIAGUINE, S., 2013, *Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review*, Chem.Rev.,113, 4980–5028.
- VU, Q., KOROS, W. J., MILLER, S. J., 2003, *Mixed Matrix Membranes using Carbon Molecular Sieves I. Preparation and Experimental Results*, Journal of Membrane Science, 211, 311-334.
- YANG, J., HUANG, P., 2000, *A study of cobalt (II) porphyrins on their oxygen-binding behaviors and oxygen-facilitated transport properties in polymeric membranes*, Chem. Mater., 12, 2693-2697.
- YANG, W., ZHU, X., SUN, S., HE, Y., CONG, Y., 2008, *New Concept on Air Separation*, J. Memb. Sci, 323, 221-224.

- YONG, H. H., PARK, H. C., KANG, Y. S., WON, J., KIM, W. N., 2001, *Zeolite filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine*, J. Membr. Sci., 188 (2), 151-163.
- WANG, M., WANG, Z., LI, N., LIAO, J., ZHAO, S., WANG, J., WANG, S., 2015, *Relationship between polymer-filler interfaces in separation layers and gas transport properties of mixed matrix composite membranes*, J. Membrane Sci., 495, 252-268.
- WANG, H., HOLMBERG, B. A., YAN, Y., 2002, *Homogeneous polymer-zeolites nanocomposite membranes by incorporating dispersible template-removed zeolite nanoparticles*, J. Mater. Chem., 12, 3640-3.
- WARD, J.K., KOROS, W.J., 2011, *Crosslinkable mixed matrix membranes with surface modified molecular sieves for natural gas purification: II. Performance characterization under contaminated feed conditions*, Journal of Membrane Science, 377, 82-88.
- WIDJOJO, N., CHUNG, T. S., KULPRATHIPANJA, S., 2008, *The fabrication of hollow fiber membranes with double-layer mixed-matrix materials for gas separation*, J. Membr. Sci., 325 (1), 326-335.
- WIENK, I.M., BOOM, R.M., BEERLAGE, M.A.M., *et al.*, 1996, *Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers*, Journal of Membrane Science, v. 113, pp. 361-371.
- WINBERG, P., DESITTER, K., DOTREMONT, C., MULLENS, S., VANKELECOM, I. F. J., MAURER, F. H. J., 2005, *Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propylen) nanocomposites*, Macromolecules, 38, 3776-3782.
- ZHANG, Y., MUSSELMAN, I. H., FERRARIS, J. P., BALKUS, K. J., 2008, *Gas Permeability Properties of Matrimid® Membranes Containing the Metal-Organic Framework Cu-BPY-HFS*, J. Membr. Sci., 313 (1-2), 170-181.
- ZIMMERMAN, C. M., SINGH, A., KOROS, W. J., 1997, *Tailoring Mixed Matrix Composite Membranes for Gas Separation*, J. Membr. Sci., 137, 145-154.

ZORNOZA, B., ESEKHILE, O., KOROS, W. J., TÉLLEZ, C., CORONAS, J., 2011,
Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation,
Separation and Purification Technology, 77 (1), 137-145.

ANEXO A

A.1 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MMMs COM NANOPARTÍCULAS DE COBALTO (NpCo)

A.1.1 Introdução as MMMs com Nanopartículas Metálicas

Nanopartículas metálicas têm propriedades físicas e químicas diferenciadas das suas partículas em escala macroscópica devido à relação área/volume que é aumentada substancialmente, pois os sítios ativos ficam mais expostos e o número de átomos presentes na superfície do material é da ordem daqueles presentes no seu interior. Por estarem mais próximos à superfície, estes átomos apresentam reatividade modificada (TORRE, 2007; MOYA, 2008; POLLO 2008).

Para a síntese de nanopartículas, existem dois métodos principais: métodos físicos, nos quais o metal é dividido até a escala nanométrica utilizando os processos de vaporização e resfriamento; métodos químicos, nos quais o material em escala nanométrica é obtido através do crescimento controlado até o tamanho desejado, sendo muito utilizados, pois proporcionam o controle do tamanho da nanopartícula e homogeneidade, uma vez que as reações ocorrem a nível molecular. Há várias metodologias para a redução química, tais como: redução química de sais metálicos, sistemas envolvendo micelas, decomposição térmica, sonoquímica, síntese fotoquímica, método sol-gel, entre outros (BALDI *et al.*, 2007; MOYA, 2008, POLLO, 2008).

As nanopartículas metálicas são instáveis se ocorrer aglomeração, com isso perdendo as propriedades e formatos especiais. Então a estabilização destas é requerida por várias razões dentre elas: prevenir o crescimento descontrolado das partículas, prevenir a agregação das partículas, controlar a taxa de crescimento e o tamanho das partículas e permitir a solubilidade da partícula em vários polímeros (MURAVIEV, 2005).

Neste sentido, o desenvolvimento de polímeros estabilizadores de nanopartículas metálicas é uma das muitas soluções promissoras para o problema de estabilidade destas. Com isso, elas atraem grande atenção de cientistas. Os métodos que exploram a

matriz polimérica têm sido aplicados para melhorar o controle da formação do tamanho das nanopartículas. Na preparação destes materiais híbridos uma tarefa importante é a prevenção da separação e agregação das partículas metálicas na matriz polimérica (MURAVIEV, 2005).

O uso de materiais poliméricos na incorporação de nanopartículas metálicas (diâmetro entre 1 a 100 nm) forma sistemas híbridos. Estes materiais híbridos promovem a sinergia das propriedades físicas e químicas diferenciadas das nanopartículas metálicas (ex.: eletrônica, magnética, ótica, potencial de ionização, reatividade, etc.), comparadas às propriedades em escala macroscópica (*bulk*), com as características físicas e químicas (ex.: isolantes ou condutores, natureza hidrofóbica ou hidrofílica, estado vítreo ou elastomérico) dos polímeros que servem como matriz para estabilizar e evitar a oxidação e aglomeração das nanopartículas metálicas, evitando a perda das propriedades únicas que estes metais proporcionam em escala nanométrica (DAVID, 2006).

A matriz polimérica pode ser selecionada para realizar várias funções, dentre elas: a estabilização da dispersão coloidal e a prevenção da aglomeração de nanopartículas; a proteção contra a desativação por água ou vapor d'água, por exemplo; a tecnologia de processabilidade (como solubilidade, estabilidade térmica, viscosidade, propriedade de formação de filmes, etc.); a sintonia adicional do material e suas propriedades, promovendo um ambiente satisfatório ao redor das nanopartículas e pela influência de suas modificações na superfície; e a influência da formação das nanopartículas durante a preparação, através das interações com o metal precursor ou colóide metal zero valente e pelo controle do crescimento da nanopartícula (MAYER, 1998).

Nanopartículas metálicas na matriz polimérica são produzidas através de dois métodos gerais: *in situ* ou *ex situ* (SHIM, 2001). Durante a síntese *in situ*, o precursor metálico é introduzido na solução polimérica formada e em seguida, a etapa de redução do íon metálico que pode ser dada por reação química, sistemas envolvendo micelas, decomposição térmica, sonoquímica, radiação ultravioleta (UV), método sol-gel, entre outros (BALDI *et al.*, 2007; MOYA, 2008, POLLO, 2008). Durante a síntese *ex situ*, as nanopartículas metálicas são primeiramente sintetizadas e estabilizadas, e então subsequentemente dispersadas no meio polimérico.

Dentre os dois métodos o mais vantajoso é a incorporação das nanopartículas metálicas na matriz polimérica *in situ*, devido ao maior controle do tamanho da partícula e que proporciona a obtenção de propriedades específicas para cada tipo de aplicação. Enquanto que a incorporação *ex situ* oferece uma nanopartícula estabilizada e com propriedades pré-definidas.

Na literatura, há poucos trabalhos relacionados à formação de membranas com adição de nanopartículas metálicas para separação de gases. A maioria dos trabalhos é voltada para o uso de polímeros como meio dispersivo e para estabilizar as nanopartículas metálicas, para que suas propriedades eletrônicas, magnética, ótica, potencial de ionização, reatividade dentre outras, sejam funcionalizadas. No presente trabalho, nos testes preliminares, realizou-se a incorporação de nanopartículas de Co na matriz polimérica de poliuretano para verificar o comportamento da seletividade e permeabilidade de O₂. Os procedimentos foram estabelecidos utilizando a experiência do trabalho do grupo realizado por POLLO (2008), que estudou a separação propeno/propano através da incorporação de nanopartículas de prata (Ag) em membranas de poliuretano.

Neste estudo foram realizadas avaliações preliminares de membranas planas de matriz mista utilizando nanopartícula de cobalto (Co) para a separação de O₂. Nas membranas planas com nanopartículas de cobalto foram realizadas caracterizações estruturais (FTIR), morfológicas (MEV), térmicas (DMA) e de transporte para verificar sua estabilidade e viabilidade na obtenção de O₂ mais concentrado. Além disso, o método de termodessorção possibilitou a análise da interação da nanopartícula de cobalto com O₂. Por fim, as caracterizações de transporte das membranas planas e do módulo de fibra oca foram realizadas em um sistema de permeação de gases com transdutor de pressão, sendo o sistema padrão do laboratório de Processos de Separação por Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

A.2.1 Materiais e Métodos

A.2.1.1 Materiais para a Síntese de Membranas Matriz Mista com Co

Os materiais utilizados para a síntese das membranas híbridas foram nanopartículas de Co comercial (99,9% de pureza e tamanho de partícula de 30 nm da

Mk Nano) e polímero poliuretana (PU 1180) a base de éter, um termoplástico comercial da Basf/Brasil, previamente seco em estufa a 60°C. O solvente empregado para o preparo das soluções foi tetrahidrofurano – THF (99% de pureza da Vetec).

A.2.1.2 Síntese de MMMs com Co

O polímero utilizado como matriz na síntese das membranas contendo nanopartículas de Co (NpCo) foi poliuretana (PU), obtendo uma membrana com 10% (m/m) de NpCo em PU. A NpCo foi adicionada à solução polimérica de PU 6% em THF, previamente preparada pela dissolução dos *pellets* de PU em THF. Esta suspensão foi mantida sob agitação através do agitador ultrassônico (Misonix) na potência de 10 Watts, a temperatura ambiente, até dispersão completa da NpCo. Por conseguinte, esta solução foi espalhada em placa de teflon e a secagem desta foi dada pela evaporação do solvente na temperatura ambiente em uma capela. Após 12 horas, os filmes foram armazenados do dessecador. A solução e a membrana densa de PU com NpCo podem ser visualizadas pela Figura A.1. Também foram preparadas membranas a partir do polímero puro, como parâmetro para comparação. A seguir, uma breve descrição das técnicas usadas para a caracterização das MMMs com NpCo

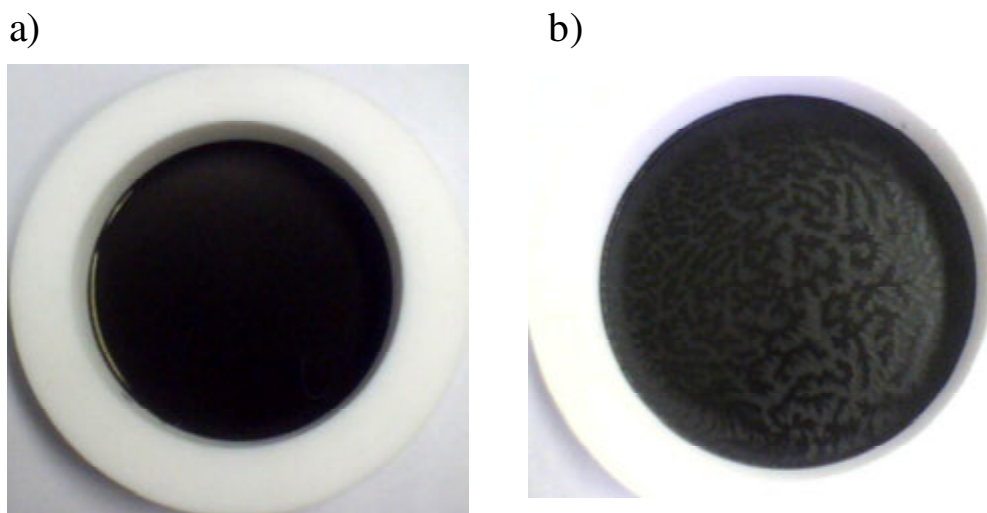


Figura A.1 Preparo de membranas densas híbridas. a) Solução de PU 6% em THF e NpCo 10% (m/m), b) Membrana seca de PU com 10%NpCo (m/m).

A.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura (Quanta 200, FEI Company) foram obtidas as morfologias da camada superficial e da seção transversal das membranas densas de PU e PU+NpCo. Para isso, as amostras foram congeladas em nitrogênio líquido para minimizar a deformação mecânica durante a fratura da seção transversal. Todas as amostras foram metalizadas por deposição de uma fina camada (300 Å) de ouro em um metalizador a frio (*sputtering*, Jeol) para evitar aquecimento excessivo durante a análise por MEV.

A.2.1.4 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Esta análise é um método termo-analítico desenvolvido para a caracterização do comportamento mecânico de um material quando este é submetido a forças dinâmicas (frequência–carga oscilante) sob um programa controlado de temperatura. Propriedades visco-elásticas de líquidos, comportamento de endurecimento e amolecimento de polímeros, transições vítreas e caracterização de ligações cruzadas em cadeias poliméricas podem ser caracterizadas por este método termo-analítico.

A obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de membranas híbridas e membrana de PU foram realizadas pelo equipamento de análise mecânica dinâmica (modelo DMA 8000) da Perkin Elmer. As amostras foram acondicionadas em uma garra de tensão com frequência de 1 Hz variando a temperatura entre -100 e 100°C, numa taxa de 3°C.min⁻¹.

A.2.1.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Informações sobre a estrutura química dos filmes formados foi investigada através da análise de infravermelho (espectrômetro FTIR de refletância total atenuada, Perkin Elmer). Os espectros foram determinados através de 6 varreduras, com resolução de 2 cm⁻¹. O objetivo foi identificar as alterações estruturais na adição de NpCo à matriz polimérica de PU.

A.2.1.6 Análise de Termodesorção (TD)

A análise de TD das NpCo foi conduzida em uma unidade equipada com microreator de quartzo, controlador de fluxo de gases Matheson 8274, e um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200 conectado em linha. Determinada massa da amostra em pó foi inserida dentro do reator cuja temperatura é controlada por um forno. Primeiramente, houve um pré-aquecimento com He puro até 120°C por 30 minutos para a retirada de água e umidade da amostra. Após a etapa inicial, o gás de interesse (oxigênio) foi alimentado ao reator por 30 minutos à temperatura de 0°C, permitindo adsorção do gás pela amostra. Após este tempo, a amostra foi submetida a um fluxo de gás hélio por 2 horas para retirar as moléculas de gás adsorvidas fisicamente na membrana. Em seguida, iniciou-se a análise de termodesorção (TD), com a amostra aquecida à taxa 20°C.min⁻¹ até 300°C, sob fluxo de hélio (60 mL.min⁻¹). O patamar isotérmico de 300°C foi mantido até a desorção completa do gás, cujo sinal era monitorado no espectrômetro de massas pelo acompanhamento do fragmento correspondente de cada gás.

A.3.1 Resultados e discussões

A.3.1.1 MEV das MMMs com NpCo

As morfologias da seção transversal e da camada superficial das membranas densas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (FEI, Quanta 200).

A Figura A.2 apresenta as fotomicrografias das membranas densas de PU e PU_10%NpCo m/m. Pode-se visualizar nas Figuras A.2(a) e A.2(b) a camada superficial de PU e a seção transversal da membrana de PU homogênea e sem poros, com espessura média de 82,9 µm. Nas fotomicrografias das Figuras A.2(c) e A.2(d) são visualizadas a camada superficial e a seção transversal da membrana densa híbrida. Na camada superficial, é possível observar que as NpCo estão distribuídas pelo PU e que ocorrem alguns pontos de sinterização das nanopartículas, as quais apresentaram um tamanho estimado de 72 nm. O tamanho das partículas de cobalto comercial é de 30 nm. Na seção transversal da membrana densa híbrida tem-se uma espessura média de 64 µm. Ao longo da espessura da membrana são observados alguns aglomerados de NpCo.

De modo geral, verificou-se que a nanopartícula está dispersa em toda matriz polimérica de PU.

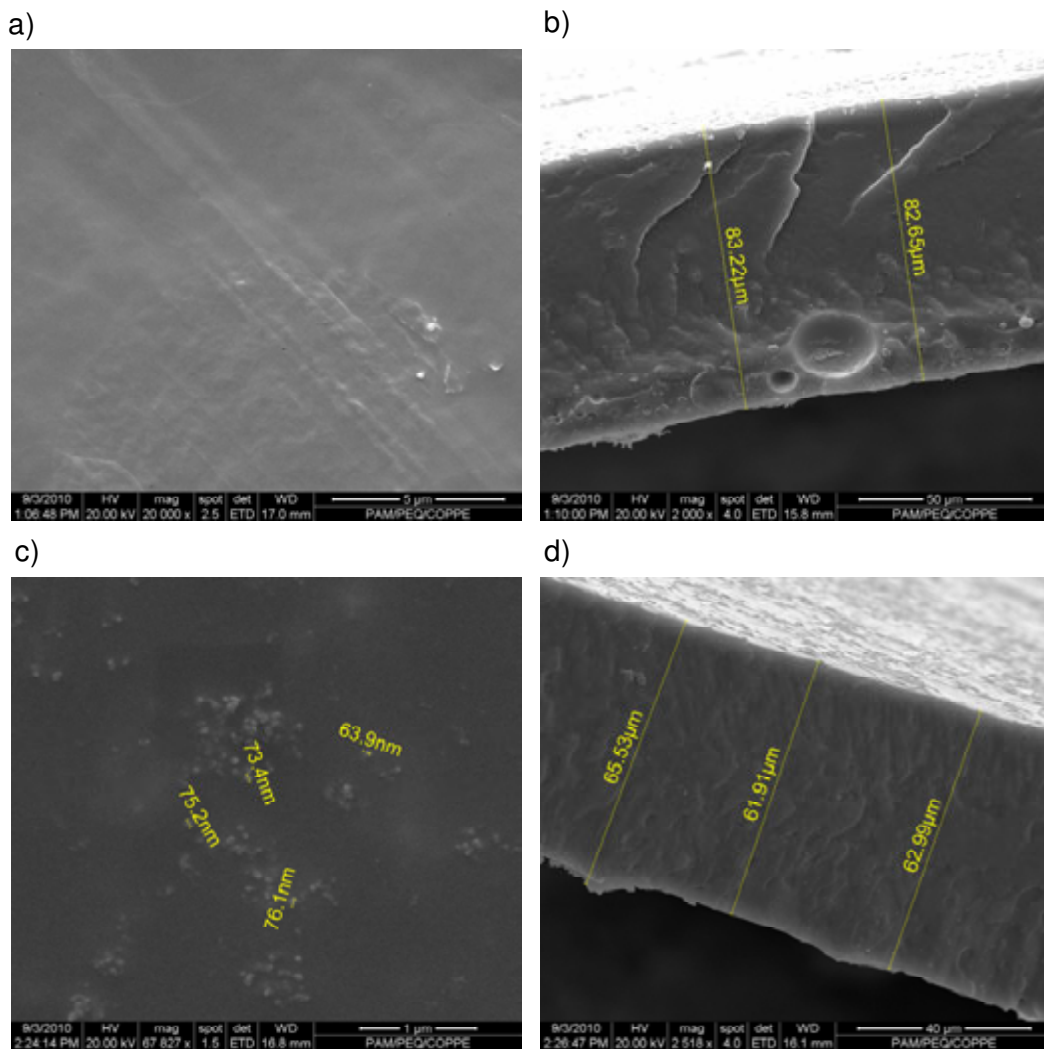


Figura A.2 Fotomicrografias de MEV das membranas densas. (a) Camada superficial da membrana de PU; (b) Seção transversal da membrana de PU; (c) Camada superficial de PU_10%NpCo m/m; (d) Seção transversal da membrana híbrida de PU_10%NpCo m/m.

A.3.1.2 DMA das MMMs com NpCo

A análise de DMA permitiu-se a obtenção de informações sobre a transição vítrea (T_g) da membrana, sendo possível investigar a mobilidade segmental da cadeia polimérica através da variação de temperatura e do comportamento viscoelástico das amostras analisadas.

A Figura A.3 apresenta a curva para verificação da T_g nas membranas de PU sem partículas e PU_10%NpCo. Observa-se que com a variação da temperatura ocorre uma variação intensa do valor de Tan delta (δ) que é a razão entre os módulos de armazenamento (E' - *storage modulus*) e módulo de perda (E'' - *loss modulus*). Quando o módulo de armazenamento diminui drasticamente e o módulo de perda alcança um máximo tem-se o valor da temperatura de transição vítrea, observado pela Equação 4.1, onde σ_0 é a tensão inicial e ε_0 deformação inicial (NAIR, 2009).

$$\tan \delta = \frac{E'}{E''} = \frac{\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta}{\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta} \quad (4.1)$$

Portanto, para as amostras analisadas (Figura A.3) têm-se valores T_g de $-24,1^\circ\text{C}$ e $-21,7^\circ\text{C}$ para PU sem partículas e PU_10%NpCo, respectivamente. Estes valores não podem ser considerados distintos pois estão dentro do erro do equipamento, então com a adição de NpCo não houve uma variação significativa na mobilidade segmental da cadeia polimérica. Uma possível explicação para este resultado é a baixa concentração de NpCo adicionada no polímero.

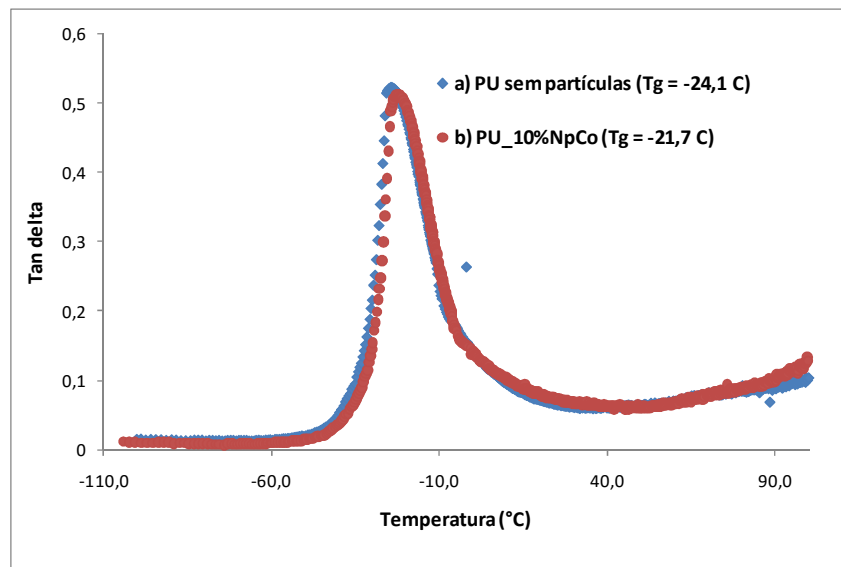


Figura A.3 Curva de análise de DMA para obtenção da T_g de a)PU sem partículas e b) PU_10%NpCo.

A.3.1.3 FTIR das MMMs com NpCo

A técnica de FTIR pode fornecer informações sobre interações moleculares pelo acompanhando dos deslocamentos nos números de onda e intensidade relativa das bandas. Na matriz do poliuretano, as principais regiões de interesse correspondem aos seguintes grupamentos: banda de absorção N-H, relativa ao hidrogênio ligado da ligação uretano, observada em 3600-3000 cm^{-1} , bandas de absorção da carbonila, constituída por duas regiões, C=O livre em 1726 cm^{-1} e C=O ligado (ligado ao hidrogênio do N-H) em 1700 cm^{-1} ; banda de absorção do grupamento éter alifático C-O-C entre 1195 e 1050 cm^{-1} (FERRY *et al.*,1996).

Na Figura A.4 tem-se os espectros de infravermelho das membranas de PU sem partículas e PU_10%NpCo. A membrana PU_10%NpCo apresentou algumas modificações em relação à membrana de PU sem partículas. As regiões que apresentaram maiores modificações foram entre 3330 e 3315 cm^{-1} , que corresponde às ligações do grupamento rígido do polímero (N-H), e a região entre 1100 e 1000 cm^{-1} , correspondente a região de grupamento maleável do polímero, o poliéter (C-O-C). Estas regiões podem ser observadas com maior detalhe nas Figuras A.5(a) e A.5(b).

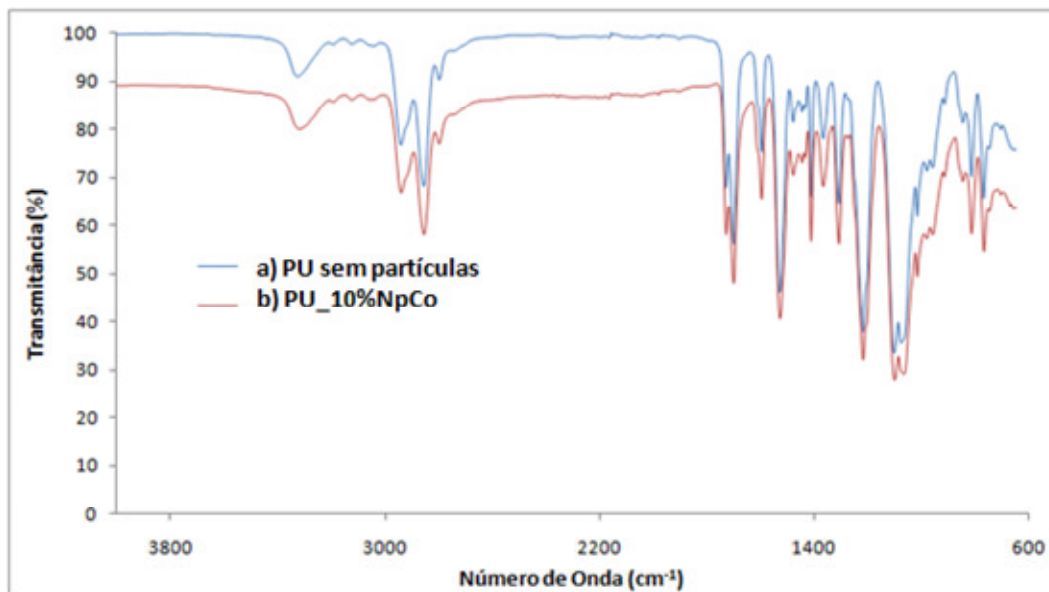


Figura A.4 Espectros de FTIR para as membranas densas. a) PU sem partículas; b) PU_10%NpCo.

Uma comparação das intensidades de transmitância entre os espectros das membranas de PU sem partículas e PU_{10%}NpCo sugere uma boa solubilização da nanopartícula pelo polímero e uma possível interação das nanopartículas com os grupamentos rígido e maleáveis do polímero. Através da Figura A.5(a) verifica-se o deslocamento do número de onda da membrana de PU_{10%}NpCo para 3319 cm⁻¹, referente à região de grupamento rígido de N-H, ou seja, observa-se uma possível interação entre os doadores de elétrons do N-H da matriz polimérica com a nanopartícula.

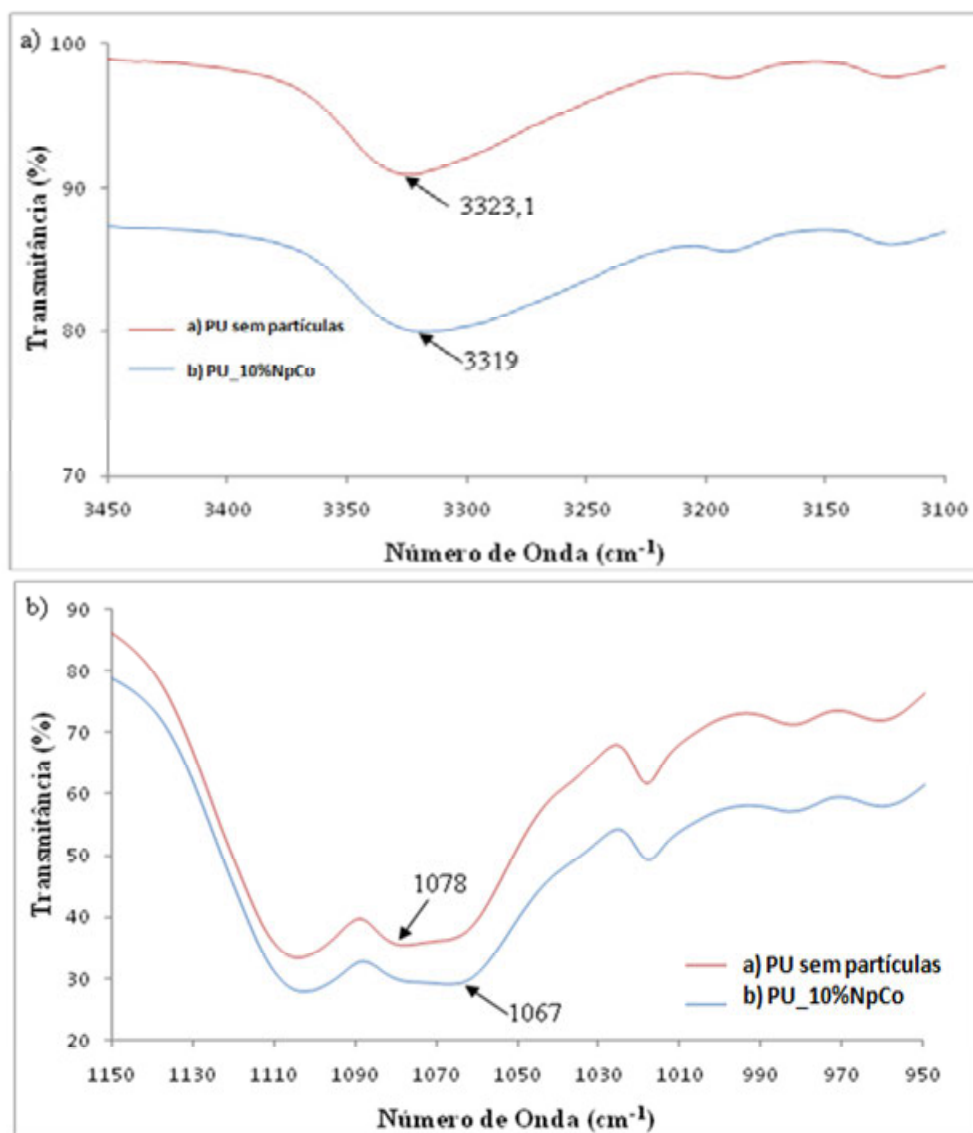


Figura A.5 Detalhe dos espectros de FTIR para as membranas densas de PU sem partículas e PU_{10%}NpCo nas regiões (a) grupamento rígido N-H e (b) grupamento maleável C-O-C (éter).

Na Figura A.5(b), observa-se o deslocamento do número de onda da membrana de PU_10%NpCo para 1067 cm^{-1} . Uma possível explicação seria que, na membrana de PU, há uma ligação de hidrogênio intramolecular, pelo grupamento éter, que é substituída parcialmente na membrana de PU_10%NpCo por uma ligação entre o grupo éter e o metal (WANG, 2010). Portanto, os espectros indicam que há interação entre os grupamentos rígidos e maleáveis da cadeia polimérica com a nanopartícula de Co.

A.3.1.4 Propriedades de Transporte das MMMs com NpCo

No sistema de permeação com transdutor de pressão foram determinados os valores de permeabilidade e seletividade das membranas densas de PU e PU_10%NpCo. As amostras de membranas usadas na permeação tinham $100\ \mu\text{m}$ de espessura. A diferença de pressão através das membranas nos testes para os gases puros (O_2 e N_2) foi de 4 bar, em temperatura ambiente. A Tabela A.1 apresenta os valores de permeabilidade e seletividade destas membranas.

Tabela A.1: Permeabilidade e seletividade das membranas densas de PU sem partículas e PU_10%NpCo

Amostras	PO_2^a	PN_2^a	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$
PU Puro	29,0	9,7	3,0
PU_10%NpCo	13,3	4,0	3,3

^aBarrer

A análise da Tabela A.1 mostra que houve uma diminuição do valor da permeabilidade de ambos os gases, enquanto a seletividade praticamente manteve-se constante. Isto indica que a adição de NpCo não resultou em um aumento significativo da afinidade da membrana de PU pela molécula de O_2 . A redução na permeabilidade

pode ser atribuída à diminuição da difusão dos gases através da matriz polimérica com a adição da nanopartículas.

A.3.1.5 Termodessorção da NpCo em O₂

Para verificar a interação entre NpCo comercial (30 nm de tamanho) e o O₂ foi realizada uma análise de termodessorção, uma técnica frequentemente utilizada na caracterização de espécies adsorvidas em catalisadores.

Na Figura A.6, tem-se o perfil de dessorção do O₂, cuja variação de temperatura foi de 0°C a 280°C. Pode-se observar que não houve dessorção expressiva de O₂ uma vez que a intensidade do pico que se visualiza em torno de 150°C é muito baixa e não é significativa.

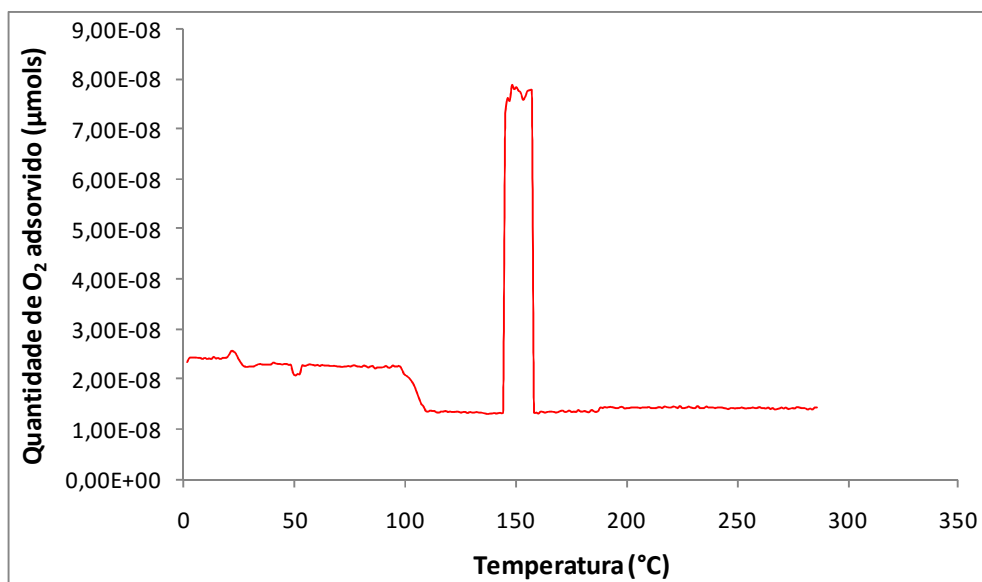


Figura A.6 Perfil de dessorção de O₂ com aquecimento até 280°C em fluxo de He puro (60 mL.min⁻¹) na amostra de NpCo comercial.

Vistos em conjunto, os resultados destas análises indicam que as nanopartículas de Co, da maneira em que foram utilizadas, não propiciaram melhoria das propriedades de transporte em membranas para separação de O₂/N₂. Entretanto, os testes serviram para o estabelecimento da metodologia para o preparo e caracterização das membranas

contendo nanopartículas que será utilizada nas etapas subsequentes do desenvolvimento da tese.

A.4.1 Referências Bibliográficas

BALDI, G., BONACCHI, D., INNOCENTI, C., LORENZI, G., SANGREGORIO, C., 2007, *Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Control of the Particle Size and Surface State and Their Effects on Magnetic Properties*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 311, 10-16.

DAVID, K., 2006, *Selective interfacial interaction between diblock copolymers and cobalt nanoparticles*, Thesis Ph.D., Georgia Institute of Technology.

FERRY, A., JACOBSON, P., VAN HEUMEN, J. D., STEVENS, J. R., 1996, *Raman, infra-red and D.S.C. studies of lithium coordination in a thermoplastic polyurethane*, Polymer, v. 37(5), 737-744.

MAYER, A. B. R., 1998, *Formation of noble metal nanoparticle within a polymeric matrix: nanoparticle features and overall morphologies*, Mat. Sci. and Eng., 6, 155-166.

MOYA, S. F., 2008 *Estudo da Ativação e Acoplamento não Oxidativo do Metano em Catalisadores Metálicos Suportados: Efeito do Método de Síntese sobre Propriedades Estruturais e Atividade Catalítica*, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MURAVIEV, D. N., 2005, *Inter-matrix synthesis of polymer stabilized metal nanoparticles for sensor applications*, Contributions to Science, 3, 19-32.

NAIR, T. M., KUMARAN, M. G., UNNIKRISSHANN, G., PILLAI, V. B., 2009, *Dynamic Mechanical Analysis of Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber and Styrene-Butadiene Rubber Blends*, Journal of Applied Polymer Science, 112, 72-81.

POLLO, L. D., 2008, *Síntese e Caracterização de Poliuretano contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- SHIM, I-W., CHOI, S., NOH, W-T., KWON, J., CHO, J. Y., CHAE, D-Y., KIM, K-S., 2001, *Preparation of Iron Nanoparticles in Cellulose Acetate Polymer and Their Reaction Chemistry in the Polymer*, Bull. Korean Chem. Soc., 22, 7, 772-774.
- TORRE, A. P. B., 2007 *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Hexacionoferrato de Cobre e sua Aplicação em Biossensores de Glicose e Eletrodos Eletrocromicos*, Dissertação de Mestrado, IQ/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- WANG, L.-F., 2010, *Coordination and morphology of metal/polyetherurethane complexes*, European Polymer Journal, 46, 2372-2380.

ANEXO B

B.1 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS SIMULADOS DE PERMEADORES DE GASES NOS MÓDULOS EM FIBRA OCA DE PDMS PARA SEPARAÇÃO DE O₂

B.1.1 Introdução aos Permeadores de Gases

B.1.1.1 Configuração dos Permeadores de Gases

O progresso da separação de gases por membranas depende do desenvolvimento dos sistemas de separação que possam satisfazer as exigências industriais e também ter baixos custos de capital e de operação, obtendo grande vantagem para competir com os processos convencionais (SCHELL, 1985).

A parte essencial da planta de separação de gases por membranas é a determinação da configuração de separação. Na Figura B.1, mostram-se várias configurações de módulos de membranas de fibra oca que têm sido propostos na literatura para a separação de gases binários ou multicomponentes usando fluxo em contra-corrente (KOOKOS, 2002).

A configuração (a) representa o permeador de membranas simples (em inglês, *single-stage permeator* – SSP) que é construído em vários blocos de permeadores de membranas. A corrente de alimentação (F) entra no permeador no lado de alta pressão (dentro da fibra oca do permeador) enquanto que o lado de baixa pressão é mantido do lado de fora da fibra oca no permeador. Neste sentido, o componente mais permeável atravessa a membrana, promovendo a separação. O gás retido pela membrana (R) contém mais do componente menos permeável enquanto que o permeado (P) será enriquecido. A configuração (b), o SSP com reciclo no permeado (SSP-PR) e a configuração (c), o SSP com reciclo no retido (SSP-RR), têm uma simples modificação que pode melhorar a eficiência de separação. A configuração (d), chamada de colunas contínuas de membranas (em inglês, *continuous membrane column* – CMC) e, também, suas variações representados nas configurações (e), (f) e (g) têm sido propostas para aperfeiçoar ainda mais a eficiência de separação dos SSP's. Finalmente, a configuração

(h) é um permeador de multiestágio (em inglês, *multi-stage permeator* – MSP) e pode ser usado para a separação de misturas ternárias.

As configurações mostradas na Figura B.1, de modo geral, podem ser aprimoradas ou simplesmente viáveis para uma dada separação. Além disso, um grande número de alternativas de configurações MSP pode ser obtido pela combinação de configurações SSP (KOOKOS, 2002).

Uma das abordagens da engenharia para a separação de gases por membranas tem focado no projeto de módulos com configurações para melhorar o desempenho das membranas. Dentre as configurações de permeadores mais estudadas para a separação de gases estão os permeadores com reciclo, dois módulos de esgotamento em série (em inglês, *two strippers in series* – TSS), e as colunas de membranas contínuas (CMC) (HWANG e THORMAN, 1980; MATSON *et al.*, 1983; STERN *et al.*, 1984; McCANDLESS, 1985). A seguir será descrito com mais detalhe a configuração de permeador CMC.

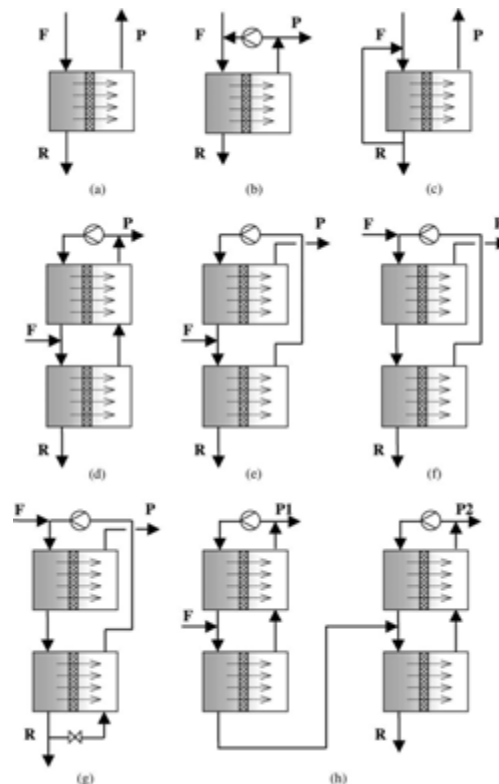


Figura B.1 Representação de configurações de módulos de membranas de fibra oca para separação de gases (a) Permeador Simples (SSP); (b) Permeador Simples com reciclo no permeado (SSP-PR); (c) Permeador Simples com reciclo no retido (SSP-RR); (d) Colunas Contínuas de Membranas (CMC); (e-g) Variações da CMC; (h) Permeador de Multiestágio (MSP). (KOOKOS, 2002).

B.1.1.1.1 Colunas Contínuas de Membranas (CMC)

CMC é similar a uma coluna de destilação, em que a mistura é alimentada na coluna entre a seção de esgotamento e enriquecimento. O gás mais permeável pela membrana é concentrado no topo da coluna de enriquecimento, enquanto o gás menos permeável se concentra no fundo da coluna de esgotamento (HWANG e TSURU, 1994). Esta configuração pode ser observada pela Figura B.2. Em princípio a CMC pode separar a mistura de alimentação usando somente um compressor (KAO *et al.*, 1989).

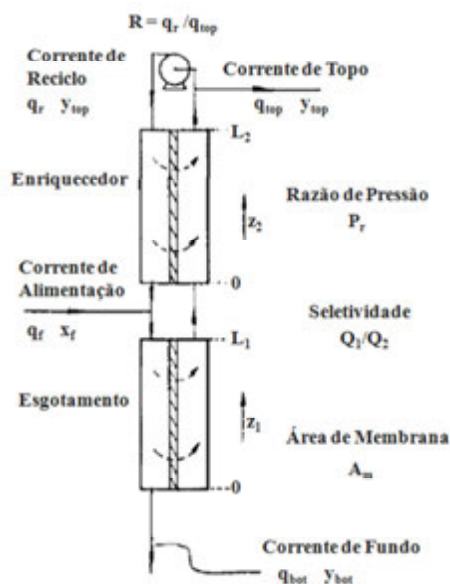


Figura B.2 Coluna Contínua de Membranas (CMC), (KAO *et al.*, 1989).

Várias investigações, teórica e experimental, têm sido conduzidas para explorar o desempenho da CMC. Experimentos foram realizados em sistemas de gases binários CO_2/O_2 , O_2/N_2 e CO_2/N_2 por HWANG THORMAN (1980). Os resultados foram analisados por simulação numérica com o modelo *plug-flow*. MATSON *et al.* (1983) compararam o desempenho do enriquecedor CMC com o permeador em reciclo de duas unidades em série, em termos de membrana e requisitos da potência do compressor. STERN *et al.* (1984) mostraram a existência de uma concentração de permeado máxima do gás mais permeável em ambos, o permeador com reciclo e na seção de enriquecimento do CMC, operando com uma razão de reciclo constante. Mostrou-se a possibilidade de separação de uma mistura binária no CMC, operando o equipamento

com uma razão de refluxo suficientemente alta e baixa recuperação (em inglês, *stage cut* - θ).

B.1.1.1.2 Desenvolvimento do Modelo Plug-flow para CMC

A parte essencial de um separador utilizando membranas de fibra oca é o módulo de permeação do tipo casco-tubo como um trocador de calor. Em geral, uma corrente de alimentação de alta pressão é introduzida no lado interno das fibras (tubo), enquanto que o fluxo de permeado é retirado pelo lado do casco do permeador à baixa pressão. As equações que descrevem o processo de transporte em todos os módulos de permeação são os mesmos, exceto que diferentes condições de contorno devem ser fornecidas para explicar a configuração particular de cada módulo. O modelo plug-flow para a permeação de gás binário em uma membrana de fibra oca (THORMAN e HWANG, 1981) é uma simplificação usual para a maioria dos casos examinados.

KAO *et al.* (1989) apresentaram as equações do modelo *plug-flow* para uma mistura gasosa binária, através dos balanços material, global e por componente, como descrito pelas Equações B.1 e B.2, respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dz} = \frac{2\pi N}{\ln(r_o / r_i)} [Q_1(xP_t - yP_s)] + Q_2[(1-x)P_t - (1-y)P_s] \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{d(q_t x)}{dz} = \frac{2\pi N}{\ln(r_o / r_i)} (xP_t - yP_s) \quad (\text{B.2})$$

onde x e y são as concentrações do componente mais permeável do lado do tubo e do casco, respectivamente, Q é o coeficiente de permeabilidade, 1 e 2 são os componentes mais e menos permeáveis, respectivamente, P_t e P_s são as pressões totais do lado do tubo e do casco, respectivamente, q_t é a vazão do lado do tubo, z a coordenada axial, r_o e r_i são os raios externo e interno da membrana na forma de fibra oca e N é o número de fibras usadas em uma coluna do permeador.

A composição e vazão do lado do interno da fibra (tubo) podem ser relacionadas com o lado do casco pela aplicação dos balanços material global e por componente, como mostrado na Figura B.3.

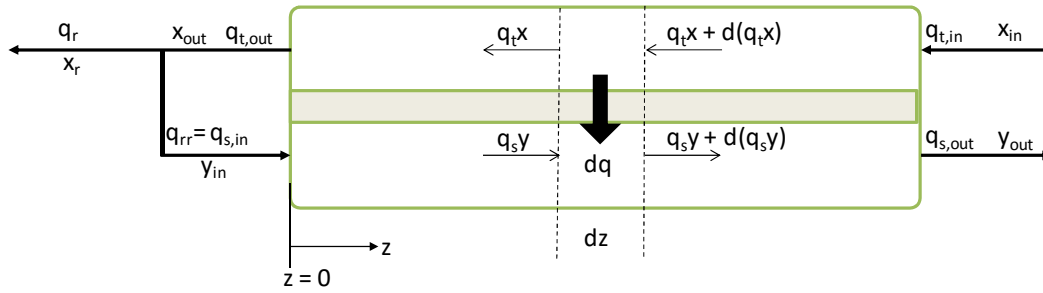


Figura B.3 Balanço material para um permeador gasoso.

Considerando a Figura B.3, as Equações B.3 e B.4 podem ser escritas:

$$q_{t,in} + q_s = q_{s,out} + q_t \quad (\text{B.3})$$

$$q_{t,in} x_{in} + q_s y = q_{s,out} y_{out} + q_t x \quad (\text{B.4})$$

onde q é a vazão do componente mais permeável e os subscritos t e s representam lado do tubo e lado do casco, respectivamente, e in e out entrada e saída do permeador, respectivamente.

Na configuração do CMC (Figura B.2), L_1 e L_2 denotam os comprimentos das seções do esgotamento e do enriquecimento, respectivamente. A condição de contorno na seção de esgotamento considera que a vazão de permeado é zero na extremidade fechada do lado do casco de baixa pressão, então

$$q_s(z_1 = 0) = 0 \quad (\text{B.4})$$

Na seção de enriquecimento, a corrente de permeado no lado do casco é parcialmente reciclada para o lado do tubo, logo

$$x(z_2 = L_2) = y(z_2 = L_2) \quad (\text{B.5})$$

$$q_t(z_2 = L_2) = q_s(z_2 = L_2) - q_{top} \quad (\text{B.6})$$

Na junção do lado do casco entre as seções de esgotamento e de enriquecimento, ambas as vazões e composições são contínuas, então

$$q_s(z_2 = 0) = q_s(z_1 = L_1) \quad (\text{B.7})$$

$$y(z_2 = 0) = y(z_1 = L_1) \quad (\text{B.8})$$

A corrente que vem do enriquecedor é combinada com a corrente de alimentação para entrar na seção de esgotamento, logo

$$q_t(z_1 = L_1) = q_f + q_t(z_2 = 0) \quad (\text{B.9})$$

$$q_t(z_1 = L_1)x(z_1 = L_1) = q_f x_f + q_t(z_2 = 0)x(z_2 = 0) \quad (\text{B.10})$$

Portanto, com as equações que representam o modelo *plug-flow*, os balanços materiais, e os vários parâmetros operacionais como composição de alimentação, vazão de alimentação, pressão, taxa de recuperação (razão das vazões de permeado e alimentação – θ) e a razão de reciclo (R), pode-se calcular as composições das correntes de permeado e de retido nos módulos de permeação. Este procedimento possibilita verificar o comportamento em certas condições operacionais e também melhorar o processo de separação.

B.2.1 Metodologia Experimental

B.2.1.1 Montagem, Caracterização e Simulação dos Módulos de Fibra Oca de PDMS

B.2.1.1.1 Montagem dos Módulos de Fibra Oca de PDMS

Para as análises experimentais que serão realizadas nas configurações dos permeadores de gases propostos e comparar com os dados gerados na simulação, foram construídos dois módulos de membranas de fibra oca de silicone. Para a confecção dos módulos, utilizaram-se tubos e conexões de cloreto de polivinila clorados (CPVC) de 22 mm de diâmetro interno da Tigre Aquatherm®, cola epóxi Araldite e fibras ocas de silicone da Medicone® com diâmetro interno e externo 0,59 x 0,99 mm, respectivamente, devido ao vasto conhecimento na literatura das propriedades de transporte deste polímero.

Foram construídos dois módulos de 30 cm de comprimento: Módulo 1, com 100 fibras ocas de silicone e Módulo 2, com 200 fibras ocas de silicone. A colagem das fibras ocas no tubo de CPVC foi feita com cola epóxi (Araldite) que foi misturada na proporção 1:1 (endurecedor: cola epóxi) e inserida através de uma seringa nas

extremidades do módulo. Após a aplicação, a secagem da cola foi realizada em estufa a 60°C por 40 min., na etapa de colagem foi fixada uma das extremidades do módulo e levada à secagem e, posterior, a colagem na outra extremidade. Na Figura B.4, é possível observar a representação e o módulo construído.

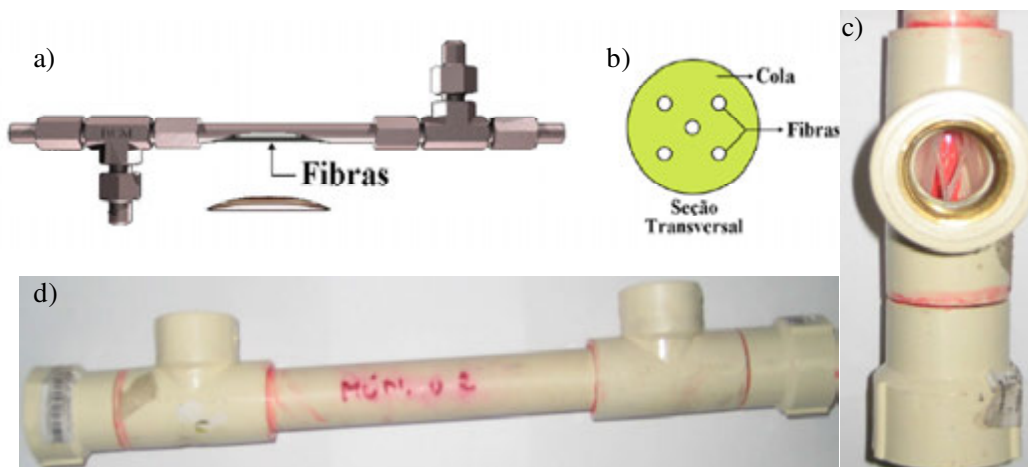


Figura B.4 a) Representação do módulo de fibra oca, b) Representação da dispersão das fibras ocas coladas no tubo, c) Detalhe das fibras ocas de silicone dentro do módulo e d) Módulo de CPVC com fibras de silicone.

B.2.1.1.2 Caracterização das Propriedades de Transporte dos Módulos de Fibra Oca de PDMS

Pela Figura B.5, observa-se o sistema de permeação de gases com transdutor de pressão acoplando o módulo para verificar as propriedades de transporte, permeabilidade e, conseqüentemente, seletividade das membranas de fibra oca de PDMS. O modo de operação é a mesmo descrito no item 3.4.1 da tese. Utilizou-se pressão de alimentação de 2,0 bar na temperatura ambiente, e na Tabela B.1 tem-se os dados necessários para o cálculo da permeabilidade de cada módulo.

Tabela B.1: Dados dos módulos de fibra de PDMS para o cálculo da permeabilidade

	Módulo 1	Módulo 2
Número de fibras (n)	100	200
Espessura das fibras - l (μm)	200	200
Área de Permeação - A (cm^2)	463,4	927
Volume do Sistema - V_s (cm^3)	128	119,5

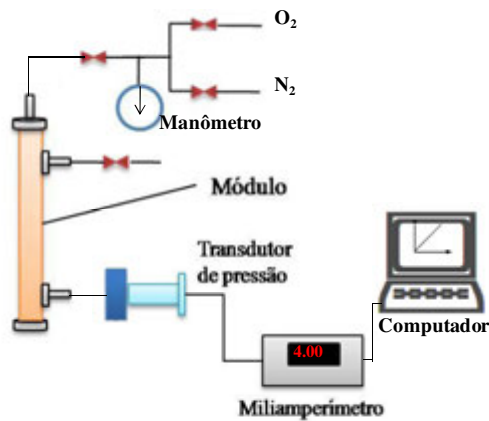


Figura B.5 Representação esquemática do sistema de permeação de gases com acoplamento do módulo de fibra oca de PDMS.

B.2.1.1.3 Configuração do Permeador de Gases em Simulação dos Dados

O sistema foi operado na configuração de permeador simples de gases (*Single Stage Permeator – SSP*) cujo objetivo é verificar o fator de separação ou enriquecimento de O_2 do ar atmosférico pelo módulo, sendo representado pela Figura B.6. Observa-se que o ar atmosférico (21% O_2 e 79% de N_2) entra no permeador sob pressão e, então, a membrana de fibra oca de PDMS promove a separação de O_2/N_2 . Na saída, o permeado está enriquecido com O_2 e o retido, com N_2 . As vazões de saída dos gases foram aferidas no permeado e no retido dos dois módulos, sendo estas controladas por válvulas micrométricas e medidas pelo bolhômetro, e a concentração de O_2 por um sensor de O_2 da Ocean Optics que está acoplado a um espectrômetro de fluorescência. As variáveis independentes estudadas são a pressão de entrada, que variou de 1, 2 e 3 bar, e a taxa de recuperação (*stage cut - θ*) que significa a razão entre as vazões do permeado e da alimentação. Com isso, fez-se a comparação dos dados experimentais obtidos nos dois módulos em quantidades de fibras distintas, com os dados simulados para este mesmo sistema.

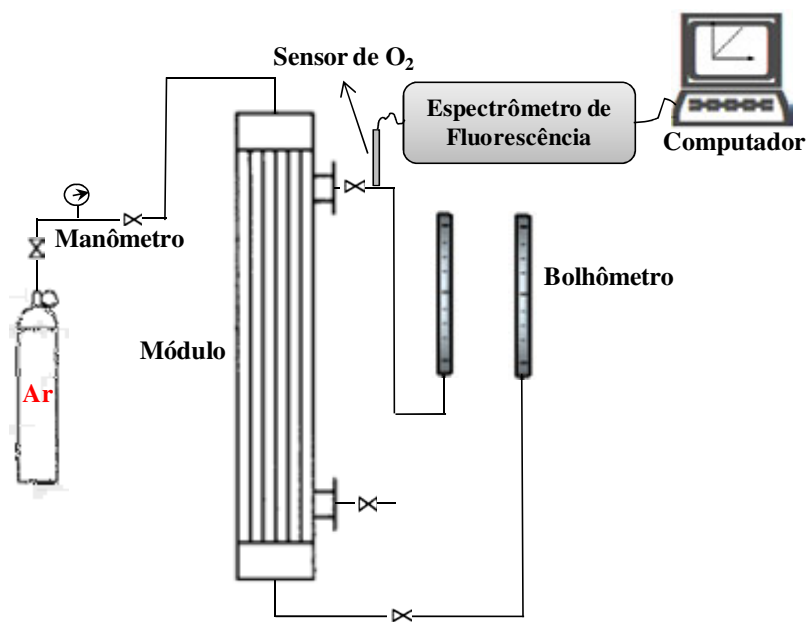


Figura B.6 Representação esquemática da configuração de permeador simples de gases com acoplamento do módulo de fibra oca de silicone.

A simulação da configuração SSP nos dois módulos de fibra oca de PDMS foi realizada com o auxílio do programa Microsoft Excel. Utilizou-se o modelo *plug flow*, como descrito no item B.1.1.1.2, com suas condições de contorno e os balanços de massa global e de componente no módulo.

B.3.1 Resultados e Discussões

B.3.1.1 Caracterização e Análise de Dados dos Módulos de Fibra Oca de PDMS

Devido à falta de seletividade observada nos módulos em fibra oca das membranas anisotrópicas compostas de PU/PES, foram confeccionados módulos em fibra oca usando membranas de PDMS cujo objetivo é avaliar a eficiência de separação de O_2/N_2 provenientes do ar atmosférico, através da aplicação em sistemas de permeadores gasosos na configuração mais simples de um estágio (*SSP – Single Stage Permeator*). Logo, nos itens abaixo serão apresentados à caracterização de propriedades de transporte dos módulos confeccionados e também a simulação e dados experimentais obtidos da permeação de gases pela configuração SSP.

B.3.1.1.1 Caracterização das propriedades de transporte dos módulos em fibra oca de PDMS

Para analisar os principais parâmetros, permeabilidade e seletividade, nos módulos de membranas de fibra oca de PDMS, foi usado o sistema de permeação de gases com transdutor de pressão para os dois módulos de fibra oca. Com isso, foi possível obter estes parâmetros, experimentalmente e compará-los com valores conhecidos na literatura (ROBESON *et al.*, 1999).

A Figura B.7 apresenta a variação do sinal, em mA, obtida pelo transdutor de pressão para os gases O_2 e N_2 , sendo convertido em pressão através da curva de calibração apresentada na Figura 3.8. Através das equações (3.5) e (3.6), vistas anteriormente, é possível calcular os valores de permeabilidade dos gases e a seletividade ideal ao O_2 . As condições experimentais para estes testes se encontram no item B.2.1.1.2 e na Tabela B.1.

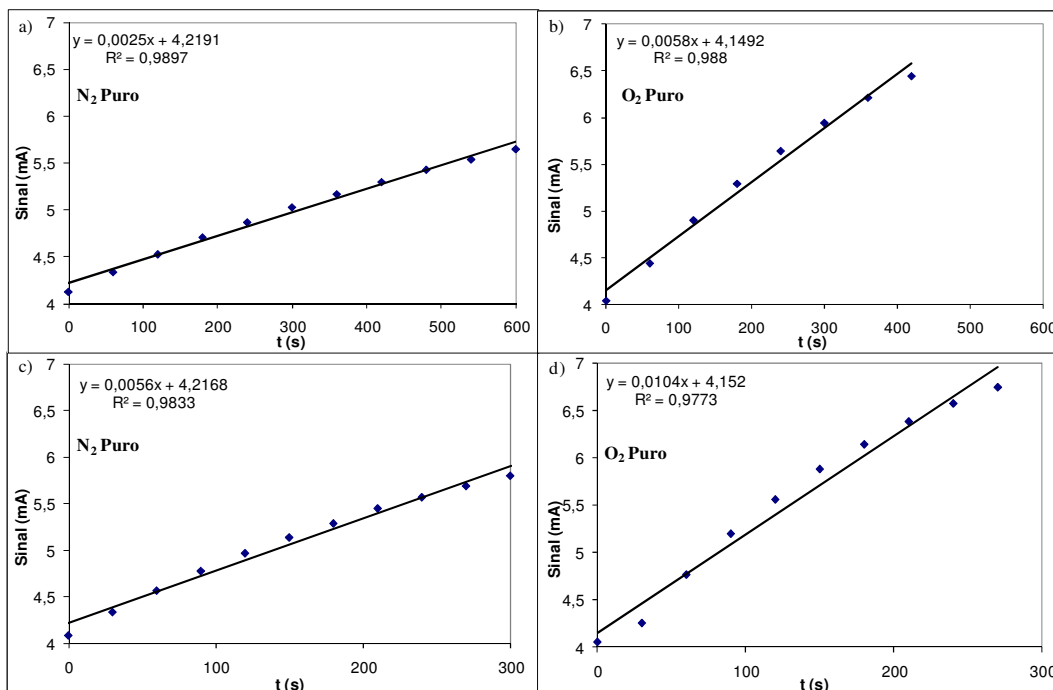


Figura B.7 Variação do sinal (mA) do transdutor de pressão com o tempo, utilizado para determinar a permeabilidade nas membranas de fibra oca de PDMS. a) Módulo de 100 fibras permeando N_2 ; b) Módulo de 100 fibras permeando O_2 ; c) Módulo de 200 fibras permeando N_2 ; d) Módulo de 200 fibras permeando O_2 .

Na Tabela B.2, pode-se observar a comparação dos valores de permeabilidade e seletividade obtidos nos dois módulos com os valores teóricos da literatura. É possível

concluir que os módulos testados através do sistema de permeação de gases estão aptos para realizar, através das configurações de permeadores gases, a comparação entre os dados experimentais e simulados para a separação de O₂.

Tabela B.2: Comparação da permeabilidade e da seletividade obtidos nos módulos de membranas de fibra oca de PDMS com valores da literatura.

	PO ₂ ^a	PN ₂ ^a	α_{O_2/N_2}
Literatura (ROBESON <i>et al.</i>, 1999)	600	280	2,2
Módulo 1 – 100 fibras ocas	826	360	2,3
Módulo 2 – 200 fibras ocas	700	380	1,8

^aBarrer.

B.3.1.1.2 Comparação dos dados experimentais e simulados na configuração de permeadores simples (SSP) para separação de O₂

Após validar os parâmetros de transporte dos módulos de fibra oca de PDMS, tem-se o objetivo de verificar o fator de separação de O₂ do ar atmosférico nos módulos caracterizados, sendo realizado pela configuração mais simples de permeadores de gases que é o SSP. Esta configuração foi utilizada para comparar os dados experimentais da permeação de O₂ do ar atmosférico e os dados obtidos por simulação.

Vale destacar que os parâmetros experimentais analisados no SSP foram as vazões de entrada e saída do retido e do permeado, além da concentração de O₂ no permeado, aferido pelo sensor de O₂. Através da simulação, aplicando o modelo *plug flow*, utilizou-se os valores de vazões de entrada e saída, obtendo-se os valores da concentração de O₂ no permeado e no retido. A variável independente analisada para verificar a variação de concentração de O₂ foi a razão ou taxa de recuperação (*stage cut* - θ), que significa a razão entre as vazões de ar no permeado e de entrada (varia de 0 a 1). Foram utilizadas três pressões diferentes (1, 2 e 3 bar) com vazões do retido constantes.

Pelas Figuras B.8 (Módulo 1) e B.9 (Módulo 2) observa-se o comportamento da concentração de O₂, experimental e simulada, na alimentação, retido e permeado, variando com a recuperação nas três pressões consideradas. A concentração de O₂ na alimentação permaneceu constante em todas as situações. Para o retido e o permeado, observa-se uma diminuição da concentração de O₂ com o aumento da taxa de

recuperação, haja vista que esta condição promove também o aumento da vazão de saída do permeado, com isso diminuindo o fator de separação de O_2 . Este comportamento observado experimentalmente é bem descrito pela simulação. Em relação à variação de pressão nos testes realizados, verificou-se que na simulação ocorre um aumento da concentração de O_2 com o aumento da pressão. De modo geral, os dados experimentais e simulados tiveram um comportamento análogo com o aumento da taxa de recuperação.

Através das Figuras B.8 e B.9, pode-se verificar que as condições ótimas de trabalho para obter em um único estágio uma concentração de O_2 alta nos módulos analisados na configuração SSP são a taxa de recuperação baixa e a pressão de alimentação alta. Este mesmo comportamento foi verificado por HWANG e TSURU, 1994. A divergência entre os dados experimentais e os obtidos por simulação foi atribuída ao erro experimental.

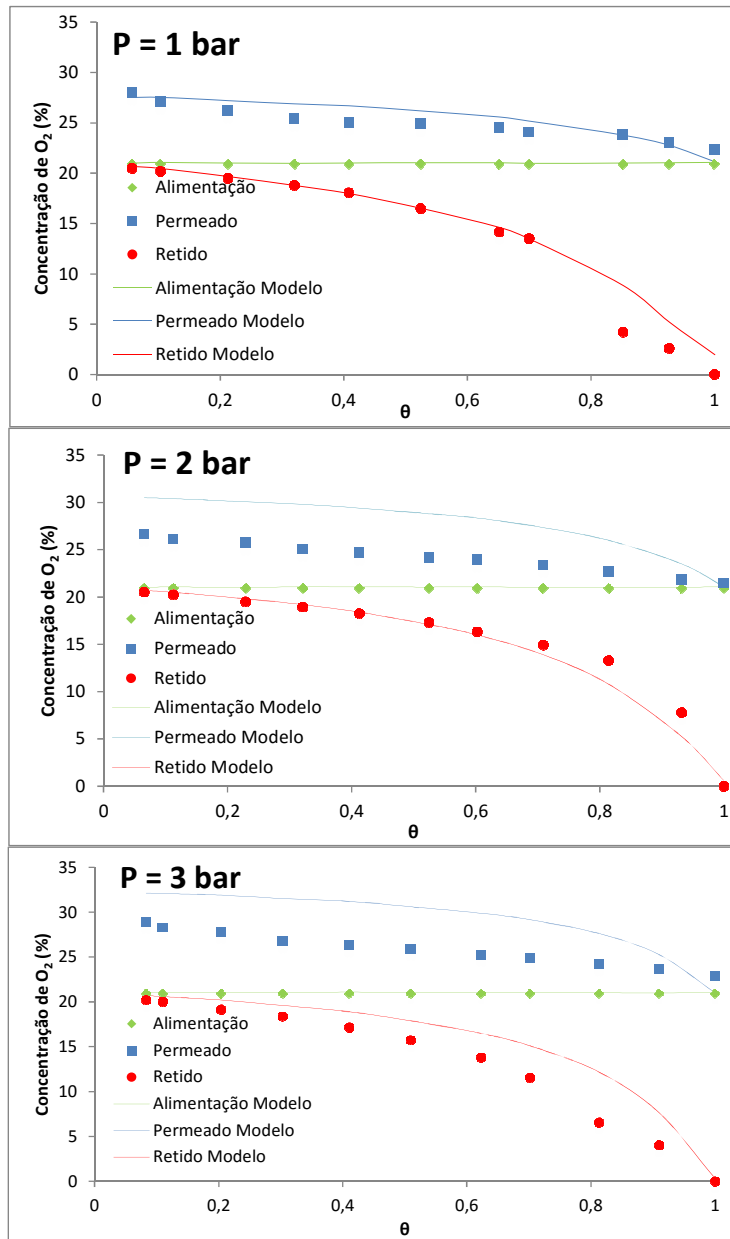


Figura B.8 Dados experimentais e simulados da concentração de O₂ nas correntes de permeado, retido e alimentação como função da taxa de recuperação do ar (θ) para o Módulo 1 (100 fibras ocas) na configuração SSP. Pressão de entrada do ar atmosférico a) 1 bar; b) 2 bar e; c) 3 bar. Temperatura ambiente.

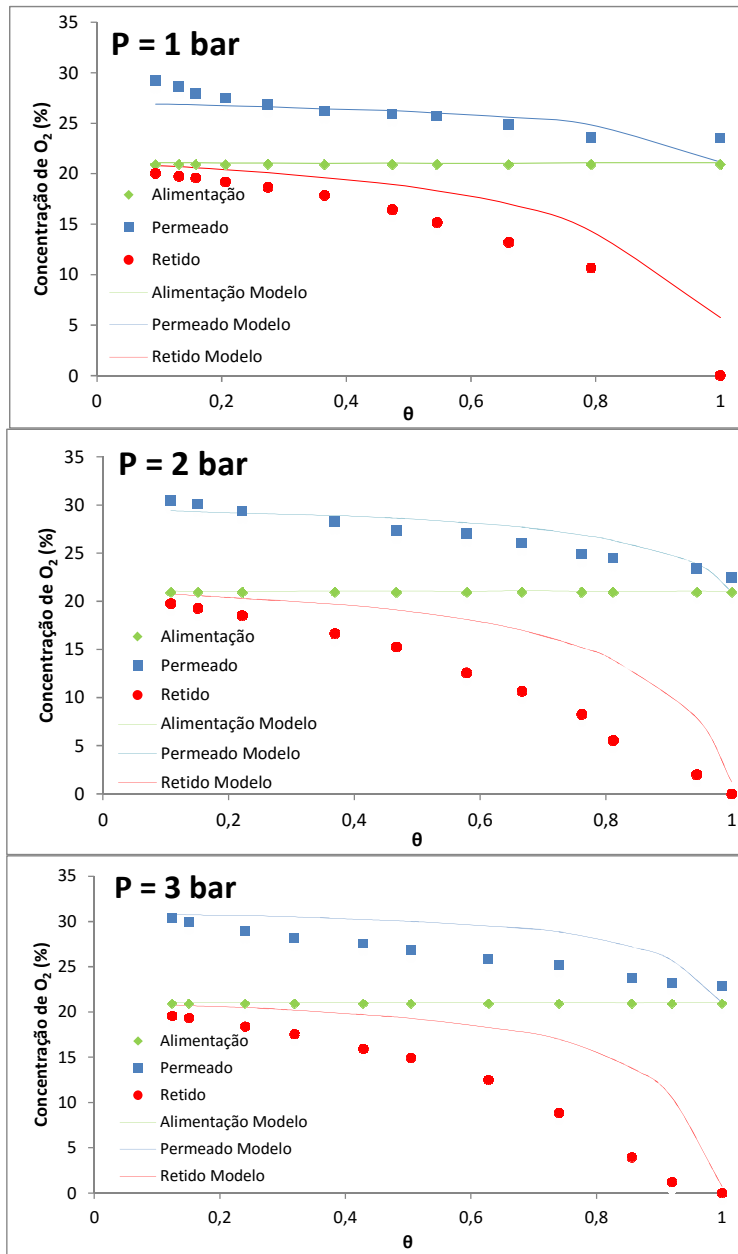


Figura B.9 Dados experimentais e simulados da concentração de O₂ nas correntes de permeado, retido e alimentação como função da taxa de recuperação do ar (θ) para o Módulo 2 (200 fibras ocas) na configuração SSP. Pressão de entrada do ar atmosférico a) 1 bar; b) 2 bar e; c) 3 bar. Temperatura ambiente.

B.4.1 Conclusões

Na configuração SSP dos permeadores de gases, verificou-se o comportamento semelhante dos dados experimentais com os dados simulados nas curvas de concentração de O₂ e taxa de recuperação nos dois módulos analisados. Além disso, determinou-se a melhor condição de trabalho para maximizar o fator de separação de O₂, sendo em taxa de recuperação baixa e pressão de alimentação alta.

B.5.1 Referências Bibliográficas

HWANG, S. T., THORMAN, J. M., 1980, *The Continuous membrane column model*, AIChE J., 26 (4), 558.

HWANG, S. T., TSURU, T., 1994, *Production of high-purity oxygen by continuous membrane column combined with PSA oxygen generator*, Ind. Eng. Chem., 33, 311-316.

KAO, Y. K., QIU, M. M., HWANG, S. T., 1989, *Critical evaluations of two membranes gas permeator designs: Continuous membrane column and two strippers in series*, Ind. Eng. Chem., 28, 1514-1520.

KOOKOS, I. K., 2002, *A targeting approach to the synthesis of membrane networks for gas separation*, Journal of Membrane Science, 208, 193-202.

MATSON, S. L., LOPEZ, J., QUINN, J. A., 1983, *Separation of gases with synthetic membranes*, Chem. Eng. Sci., 38, 503.

McCANDLESS, F. P., 1985, *A comparison of some recycle permeators for gas separations*, J. Membr. Sci., 24, 15.

ROBESON, L. M., 1999, *Polymer Membranes for Gas Separation*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4, 549-552.

SCHELL, W. J., 1985, *Commercial applications for gas separation membrane systems*, J. Membrane Sci., 22, 217-224.

STERN, S. A., PERRIN, J. E., NAIMON, E. J., 1984, *Recycle and multimembrane permeators for gas separations*, J. Membr. Sci., 20, 25.

THORMAN, J. M., HWANG, S. T., 1981, *Engineering aspects of the continuous membrane column*, Am. Che. Soc. Symp. Ser., 154, 259.