



MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA CONTENDO OS MOFS UiO-66 (Zr), MIL-101  
(Cr) E MOF-177 (Zn) PARA FRACIONAMENTO DO AR ATMOSFÉRICO

Maíra Andrade Rodrigues

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz

Jussara Lopes de Miranda

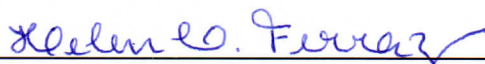
Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2019

MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA CONTENDO OS MOFS UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) E MOF-177 (Zn) PARA FRACIONAMENTO DO AR ATMOSFÉRICO

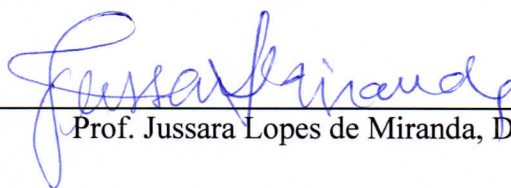
Maíra Andrade Rodrigues

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. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.



Prof. Jussara Lopes de Miranda, D.Sc.



Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.



Prof. Luiza Cristina de Moura, D.Sc.



Prof. Márcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Rodrigues, Maíra Andrade

Membranas de matriz contendo os MOFs UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) e MOF-177 (Zn) para fracionamento do ar atmosférico/ Maíra Andrade Rodrigues. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIX, 168 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz

Jussara Lopes de Miranda

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 118-139.

1. Membranas de matriz mista. 2. MOFs. 3. Separação de oxigênio. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“A ciência é uma disposição de aceitar os fatos mesmo quando eles são opostos aos desejos”. (Burrhus Frederic Skinner)*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me fazer acreditar que o dia seguinte sempre seria melhor.

Aos meus pais maravilhosos Derly e Jorge que tanto se sacrificaram para que eu não desistisse dos meus sonhos e chegasse até aqui. Obrigada por tudo.

Ao meu querido irmão Marco, meu grande amigo, que sempre foi um exemplo a ser seguido pela perseverança e fé no ser humano. Obrigada por fazer parte na minha vida.

Ao meu amado marido Raphael por ter feito parte desta jornada, sempre ao meu lado com compreensão, bom humor, paciência nos momentos mais nebulosos e por todo o amor dedicado. Você me torna uma pessoa melhor todos os dias. Te amo hoje e sempre.

A Petrobras pela oportunidade de desenvolvimento profissional. A minha ex-gerente Raquel Campos Cauby Coutinho pela liberação e incentivo à realização deste trabalho. Ao meu gerente Antonio Carlos de Souza Pereira por toda a compreensão na fase final da Tese.

Aos colegas da Petrobras Vivian Passos, Amanda Dumani, Adriana Ferreira, KK, Bruno Martins e Vinicius Costa pelo apoio moral e técnico. Aos colegas Wladmir Ferraz e Elton Murussi pela disponibilidade quando precisei do auxílio de vocês. Ao colega Carlos Monteiro pela oportunidade de apresentar o tema da Tese e pelo incentivo à realização do trabalho.

As minhas orientadoras Helen Ferraz e Jussara Miranda por toda a dedicação, ensinamentos, compreensão e oportunidade de sempre aprender como profissional e ser humano.

Aos membros da banca professores Márcio Luis Lyra Parede, Luiza Cristina de Moura e Frederico de Araujo Kronemberger por aceitarem o convite de avaliarem esta Tese.

Aos colegas do PAM que sempre se dispuseram a me auxiliar quando necessário. Ao Roberto Bastos (Bob) e ao Nicolas Mermier pela disponibilidade infinita e por tanta dedicação. A Beth Garcia e a Thaís Lima por tantas vezes terem me ajudado, mesmo com aqueles prazos para ontem. A Cátia Regina por sempre ser solícita e por ser um ombro amigo durante todos estes anos. A aluna de iniciação científica Juliana pelo

auxílio no desenvolvimento do trabalho. Enfim, muito obrigada a todos por poder fazer parte deste grupo único.

As colegas do Instituto de Química/UFRJ Elisângela Costa, Jéssica Ribeiro e Fernanda Martins pela disponibilização dos MOFs e compartilhamento de conhecimentos na área. A Tatiana Abreu por todo o auxílio e pela positividade.

As grandes companheiras dos últimos meses de Tese Gabriela dos Santos do IQ e Aliny Pautz do PAM que tanto me ajudaram tecnicamente e emocionalmente nestes momentos finais tão desafiadores.

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

MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA CONTENDO OS MOFS UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) E MOF-177 (Zn) PARA FRACIONAMENTO DO AR ATMOSFÉRICO

Maíra Andrade Rodrigues

Fevereiro/2019

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz

Jussara Lopes de Miranda

Programa: Engenharia Química

As características intrínsecas de consumo energético das principais tecnologias para o fracionamento  $O_2/N_2$  incentivam o desenvolvimento de processos energeticamente mais sustentáveis, tais como separação com membranas. As membranas de matriz mista (MMM) surgem com potencial significativo para esta aplicação. A utilização de MOFs na síntese das membranas compósitas, além de promover aumento na seletividade ao gás de interesse de acordo com o metal na estrutura, possibilita a suplantação da limitação mais citada na literatura acerca do uso de partículas inorgânicas, que seria a baixa compatibilidade partícula-polímero. Neste contexto, foram escolhidos os MOFs UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) e MOF-177 devido às referências de trabalhos anteriores para adsorção de  $O_2$  com os mesmos. O desempenho mais promissor foi obtido com a membrana de poliuretano contendo 28% m/m do UiO-66 (Zr), com aumento na seletividade ideal de 4,1 para 8,1 em relação ao polímero puro e permeabilidade igual a 2,7 Barrer. Considerando o desempenho semelhante obtido com gases puros e misturas gasosas, a concentração de oxigênio no permeado é maior que a relatada para membranas comerciais e permeabilidade compatível com a de alguns materiais. A relevância de se avaliar alternativas para mitigação dos impactos do efeito estufa através da captura de  $CO_2$  motivou a avaliação da separação  $CO_2/N_2$  com a referida membrana. A seletividade  $CO_2/N_2$  determinada com mistura gasosa propiciou a obtenção de permeado com concentração de  $CO_2$  igual a 86% v/v.

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

MIXED MATRIX MEMBRANES CONTAINING MOFS UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr)  
AND MOF-177 (Zn) FOR ATMOSPHERIC AIR FRACTIONATION

Maíra Andrade Rodrigues

February/2019

Advisors: Helen Conceição Ferraz

Jussara Lopes de Miranda

Department: Chemical Engineering

The intrinsic characteristics of energy consumption of the main technologies for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fractionation encourage the development of more sustainable energy processes, such as separation with membranes. Mixed matrix membranes (MMM) arise with significant potential for this application. The use of MOFs in synthesis of composite membranes, besides promoting selectivity increasing to the interest gas according to the metal in the structure, enables to supplant the most cited limitation on the use of inorganic particles in the literature, which is the poor particle-polymer compatibility. In this context, UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) and MOF-177 were chosen due to references in previous works on O<sub>2</sub> adsorption with these MOFs. The most promising performance was obtained with the polyurethane membrane containing 28 wt.% of UiO-66 (Zr), with increase in ideal selectivity from 4.1 to 8.1 relative to the polymer and permeability equal to 2.7 Barrer. Considering the similar performance obtained with pure gases and gas mixtures, the oxygen concentration in the permeate is higher than that reported for commercial membranes and permeability compatible with that of some materials. The relevance of evaluating alternatives to mitigation of the greenhouse effect through CO<sub>2</sub> capture led to the evaluation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. The CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity determined with the gas mixture resulted in permeate with CO<sub>2</sub> concentration equal to 86% v/v.



## SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução .....	1
1.1 – Contextualização do tema .....	1
1.2 – Objetivo da Tese .....	6
1.3 – Estruturação da Tese .....	7
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica .....	8
2.1 – Introdução .....	8
2.2 – Permeação de gases em membranas .....	8
2.3 – Parâmetros influentes na transferência de massa em permeação gasosa .....	14
2.3.1 – Materiais .....	15
2.3.2 – Mecanismos de obtenção de membranas poliméricas .....	20
2.4 – Separação oxigênio/nitrogênio .....	24
2.5 – Membranas comerciais para separação de gases .....	26
2.6 – Membranas de matriz mista para separação de misturas gasosas .....	28
2.7 – Propriedades das partículas <i>metal-organic framework</i> (MOF) .....	33
2.8 – Emprego de MOF na síntese de membranas de matriz mista para separação de gases .....	34
2.9 – Seleção de materiais para síntese de membranas de matriz mista .....	49
2.9.1 – Polímeros .....	49
2.9.2 – MOFs .....	51
Capítulo 3: Materiais e Métodos .....	54
3.1 – Introdução .....	54
3.2 – Síntese de membranas integrais densas com polímeros distintos .....	54
3.3 – Síntese de membranas de matriz mista (MMM) .....	57
3.4 – Caracterização das membranas sintetizadas .....	59
3.4.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	59
3.4.2 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	60
3.4.3 – Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	60
3.4.4 – Análise termogravimétrica (TGA) .....	61
3.4.5 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ....	61
3.4.6 – Difração de raios X (DRX) .....	61
3.4.7 – Adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> .....	62

3.4.8 – Propriedades de permeação das membranas com gases puros.....	63
3.4.9 – Propriedades de permeação das membranas com misturas gasosas .....	66
Capítulo 4: Resultados.....	70
4.1 – Introdução .....	70
4.2 – Avaliação de polímeros para síntese de membranas de matriz mista.....	70
4.3 – Membranas de matriz mista para separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	77
4.3.1 – Análise das membranas mistas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	77
4.3.2 – Análise das membranas mistas por difração de raios-X (DRX) .....	83
4.3.3 – Análise das membranas mistas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	86
4.3.4 – Avaliação das membranas mistas por análise dinâmico diferencial (DMA) .....	89
4.3.5 – Avaliação das membranas mistas por análise termogravimétrica (TGA)...	91
4.3.6 – Avaliação do desempenho das membranas mistas na separação de gases..	94
4.4 – Influência da metodologia de dispersão do MOF no desempenho das membranas mistas para separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	99
4.5 – Avaliação da influência da concentração do UiO-66 no desempenho das membranas mistas para separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	101
4.6 – Avaliação do efeito da pressão no desempenho das membranas mistas para separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	106
4.7 – Avaliação do desempenho de membranas na separação de mistura gasosa O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	108
4.8 – Desempenho das membranas de matriz mista na separação CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	109
Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros .....	114
5.1 – Conclusões .....	114
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	116
Referências Bibliográficas.....	118
ANEXO A .....	140
A.1 – Introdução .....	140
A.2 – Metodologia de secagem para síntese por evaporação de solvente .....	140
A.3 – Resultados .....	140
ANEXO B .....	142
B.1 – Introdução .....	142
B.2 – Síntese de membranas planas de camada dupla.....	142

B.3 – Resultados .....	144
ANEXO C .....	150
C.1 – Introdução .....	150
C.2 – Modelo simplificado para separação de gases em fibra oca .....	150
C.3 – Resultados .....	163

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema de produção de ar enriquecido em oxigênio por permeação com membranas. <i>Fonte: Parker</i> ( <a href="http://www.parker.com">http://www.parker.com</a> ). .....	4
Figura 1.2 – Diagrama pureza <i>versus</i> vazão para diferentes processos de produção de oxigênio. <i>Fonte: Grasy</i> s ( <a href="http://www.grasys.com/gases/">http://www.grasys.com/gases/</a> ). .....	4
Figura 2.1 – Mecanismos de permeação de gases a partir de membranas densas e porosas..Adaptado de BAKER (2004). .....	9
Figura 2.2 – Transferência de massa em membrana densa. $\Delta C$ = variação de concentração; $\Delta P$ = variação de pressão; $\Delta T$ = variação de temperatura; $\Delta E$ = variação de potencial elétrico entre a alimentação e o permeado através da membrana. ....	10
Figura 2.3 – Permeabilidade de espécies em função do volume molar em polímeros elastomérico e vítreo. Adaptado de BAKER (2004). .....	14
Figura 2.4 – Diagrama de seletividade <i>versus</i> permeabilidade para separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . Adaptado de ROBESON (2008). .....	16
Figura 2.5 – Permeação de gases através de membrana de matriz mista com.diferentes frações de zeólita. Adaptado de BAKER (2004).. .....	18
Figura 2.6 – Variação da permeabilidade da membrana com a concentração de zeólita. Adaptado de BAKER (2004).. .....	18
Figura 2.7 – Diagrama de fases em um sistema ternário; P = polímero, S = solvente, NS = Não Solvente e Cr = Ponto crítico (CARVALHO, 2005).. .....	20
Figura 2.8 – Formação de membranas plana (A) e fibra oca (B), a partir do uso de banho de precipitação. ....	23
Figura 2.9 – Seletividade <i>versus</i> permeabilidade de uma membrana de matriz mista em função da concentração de MOF. Adaptado de ZORNOZA <i>et al.</i> (2013).. .....	36
Figura 2.10 – Estrutura da cadeia do polímero poliuretano. <i>Fonte: BASF</i> ( <a href="http://www.polyurethanes.basf.de">www.polyurethanes.basf.de</a> ). .....	49
Figura 2.11 – Estrutura molecular da cadeia polimérica do poliuretano base éster (a) e base éter (b). Adaptado de BAGDI <i>et al.</i> (2011).. .....	50
Figura 2.12 – Estrutura da cadeia do polímero PDMS (FERNANDES, 2009). ....	50
Figura 2.13 – Estrutura da cadeia do PVA. Adaptado de BAROOAH <i>et al.</i> (2019). ....	51
Figura 2.14 – Estrutura de uma célula unitária do MOF UiO-66 (Zr) onde o zircônio, oxigênio, carbono e hidrogênio são representados pelas cores vermelho, azul, cinza, e	

branco. (a) Estrutura tetraédrica do MOF UiO-66 (Zr) e (b) Estrutura octaédrica do MOF UiO-66 (Zr). Adaptado de CAVKA <i>et al.</i> (2008).....	51
Figura 2.15 – Estruturas dos poros do MOF MIL-101 (Cr). (a) vista bidimensional das janelas dos poros pentagonal e hexagonal; (b) vista tridimensional das respectivas células. Adaptado de JEAZET <i>et al.</i> (2013).....	52
Figura 2.16 – Estrutura do MOF-177 com <i>clusters</i> de Zn <sub>4</sub> O (extremidade rede) conectados pelas moléculas do ligante. Esfera amarela = poro do MOF, átomo de O = esfera vermelha, átomo de carbono = esfera preta, átomo de zinco = poliedro azul. Adaptado de ROWSELL <i>et al.</i> (2005). ....	53
Figura 3.1 – Esquema de síntese da membrana de poliuretano/THF. ....	55
Figura 3.2 – Esquema de síntese da membrana de PDMS. ....	56
Figura 3.3 – Esquema de síntese da membrana de PVA/água 3% m/m.....	56
Figura 3.4 – Esquema de síntese das membranas de matriz mista nas avaliações preliminares dos MOFs UiO-66, MIL-101 e MOF-177.....	58
Figura 3.6 – Esquema de análise no equipamento para ensaios de sorção (LEITE, 2013). ....	62
Figura 3.7 – Esquema de unidade para permeação de gases puros através de membranas. ....	66
Figura 3.8 – Esquema de unidade para preparo de misturas gasosas. ....	67
Figura 3.9 – Esquema de unidade para separação de misturas gasosas (AMARAL <i>et al.</i> , 2015).....	68
Figura 4.1 – Micrografias de MEV das membranas densas integrais de PU base éster e PU base éter. (A) Seção da superfície da membrana PU base éster (resolução = 2 µm); (B) Seção transversal da membrana PU base éster (resolução = 50 µm); (C) Seção da superfície da membrana PU base éter (resolução = 2 µm); (D) Seção transversal da membrana PU base éter (resolução = 50 µm). ....	71
Figura 4.2 – Micrografias das membranas densas integrais de PDMS. (A) Seção superficial superior (resolução = 2 µm); (B) Seção transversal (resolução = 100 µm). ....	72
Figura 4.3 – Micrografias de MEV das membranas densas integrais de PVA. (A) Seção superficial superior (resolução = 20 µm); (B) Seção transversal (resolução = 10 µm). ....	72
Figura 4.4 – Análise termogravimétrica das membranas integrais de PVA, PU base.éster, PU base éter PDMS. ....	73

Figura 4.5 – Micrografias da membranas de matriz mista 28% m/m UiO-66/PU base éter. (A) Seção superficial (resolução = 20 $\mu\text{m}$ ); (B) Seção superficial (resolução = 2 $\mu\text{m}$ ); (C) Seção transversal (resolução = 100 $\mu\text{m}$ ). .....	78
Figura 4.6 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista 28% m/m MIL-101/PU base éter. (A) Seção superficial (resolução = 30 $\mu\text{m}$ ); (B) Seção superficial (resolução = 5 $\mu\text{m}$ ) e destaque para a estrutura do cristal do MOF; (C) Seção transversal (resolução = 100 $\mu\text{m}$ ). .....	79
Figura 4.7 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista 20% m/m MOF-177/PU base éter (A) Seção superficial (resolução = 100 $\mu\text{m}$ ); (B) Seção superficial (resolução = 10 $\mu\text{m}$ ); (C) Seção transversal (resolução = 200 $\mu\text{m}$ ). .....	80
Figura 4.8 – Micrografias da superfície das membranas e respectivos mapeamentos com identificação dos metais constituintes dos MOFs dispersos nas matrizes. (A) e (B): membrana de matriz mista 28% m/m UiO-66/PU base éter (metal = Zr); (C) e (D): membrana de matriz mista 28% m/m MIL-101/PU base éter (metal = Cr); (E) e (F): membrana de matriz mista 20% m/m MOF-177/PU base éter (metal = Zn). Resolução das imagens = 9-10 $\mu\text{m}$ . .....	81
Figura 4.9 – Micrografias dos MOFs. (A) UiO-66 (resolução = 10 $\mu\text{m}$ ), (B) MIL-101 (resolução = 10 $\mu\text{m}$ ) e (C) MOF-177 (resolução = 200 $\mu\text{m}$ ). .....	83
Figura 4.10 – Difratoogramas de raios X do UiO-66, membrana de PU e MMM-UiO-66 (28% m/m). .....	84
Figura 4.11 – Difratoogramas de raios X do MIL101, membrana de PU e MMM-MIL-101 (28% m/m). .....	84
Figura 4.12 – Difratoogramas de raios X do MIL-101, da membrana de PU e MMM-MIL-101 (28% m/m). .....	85
Figura 4.13 – Difratoogramas de raios X do MOF-177, membrana de PU e MMM-MOF-177 (20% m/m). .....	85
Figura 4.14 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, UiO-66 e MMM-UiO-66 (28% m/m). .....	87
Figura 4.15 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, MIL-101 e MMM-MIL-101 (28% m/m). .....	88
Figura 4.16 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, MOF e MMM-MOF-177 (20% m/m). .....	88
Figura 4.17 – Análise termogravimétrica das membranas de PU, MMM UiO-66 (28% m/m), MMM UiO-66 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m). .....	91

Figura 4.18 – 1ª derivada das curvas de análises termogravimétrica das membranas MMM UiO-66 (28% m/m), MMM UiO-66 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m). .....	92
Figura 4.19 – 1ª derivada das curvas de análises termogravimétrica das membranas de PU, MMM UiO-66 (28% m/m), MMM UiO-66 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m). (*) Início da degradação.....	93
Figura 4.20 – Análise termogravimétrica do MOF-177, membrana de PU e MMM-MOF-177 (20% m/m). .....	94
Figura 4.21 – Correlação entre permeabilidade e seletividade para o par O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> considerando os dados do PU, MMM-UiO-66 (28% m/m) e MMM-MIL-101 (28% m/m) e dados da literatura (*): Matrimid-MOF-5 (PEREZ <i>et al.</i> , 2009), PVA-CuTPA (ADAMS <i>et al.</i> , 2010), PMPS-ZIF-8 (DIESTEL <i>et al.</i> , 2014), Poliimida-Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (DUAN <i>et al.</i> , 2014), PIM-1-UiO-66 (EASAN <i>et al.</i> , 2018) e PIM-1-ZIF-8 (BUSHELL <i>et al.</i> , 2013). .....	96
Figura 4.22 – Isotherma de adsorção do UiO-66 em T = 25°C. .....	98
Figura 4.23 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista. (A) e (B) Seção superficial da membrana 28% m/m UiO-66/PU base éter – metodologia 1; (C) e (D) Seção superficial da membrana 28% m/m UiO-66/PU base éter – metodologia 2. (A) e (B) resolução = 20 e 2 µm e (C) e (D) resolução = 20 e 2 µm, respectivamente. .....	100
Figura 4.24 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista. (A) e (B) Seção superficial superior e transversal da membrana 10% m/m UiO-66/PU base éter; (C) e (D) Seção superficial superior e transversal da membrana 20% m/m UiO-66/PU base éter; (E) e (F) Seção superficial superior e transversal da membrana 28% m/m UiO-66/PU base éter. Resolução = 5 µm. .....	102
Figura 4.25 – Permeabilidades do O <sub>2</sub> no filme de PU e nas membranas mistas contendo 10, 20 e 28% m/m do UiO-66 e limites definidos por simplificações do modelo de Maxwell. Espessuras dos filmes: PU = 120 µm, MMM-10% = 176 µm, MMM-20% = 254 µm e MMM-28% = 316 µm. P = 4 bar e T = T <sub>ambiente</sub> . .....	103
Figura 4.26 – Seletividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> obtida com gases puros no filme de PU e nas membranas mistas contendo 10, 20 e 28% m/m do UiO-66. Espessuras dos filmes: PU = 120 µm, MMM-10% = 176 µm, MMM-20% = 254 µm e MMM-28% = 316 µm. P = 4 bar e T = T <sub>ambiente</sub> . .....	104
Figura 4.27 – Desempenho do filme de PU e membranas mistas contendo 10, 20 e 28% m/m de UiO-66 na separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e dados da literatura (*): Matrimid-MOF-5 (PEREZ	

<i>et al.</i> , 2009), PIM-1-UiO-66 (EASAN <i>et al.</i> , 2018) e PIM-1-ZIF-8 (BUSHELL <i>et al.</i> , 2013).....	105
Figura 4.28 – Desempenho da membrana mista contendo 20% UiO-66 m/m na separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . Espessura do filme de PU = 94 μm. Espessura da membrana mista = 78 μm. Pressão de alimentação = 4 e 8 bar. Temperatura = T <sub>ambiente</sub> . .....	107
Figura 4.29 – Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> obtidas com o MOF UiO-66 a 25°C.....	110
Figura 4.30 – Correlação entre permeabilidade e seletividade para o par CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> considerando os dados do PU e da membrana mista contendo 28% m/m do UiO-66 e dados da literatura (*): PEBA-UiO-66 (JIN <i>et al.</i> , 2016), PIM-1-UiO-66 (1) (KHDHAYYER <i>et al.</i> , 2017) e PIM-1-UiO-66 (2) (EASAN <i>et al.</i> , 2018).....	111
Figura A.1 – Metodologia de síntese por evaporação de solvente e membrana 12% m/m PU/THF obtida com bolhas. ....	140
Figura A.2 – Metodologia de síntese por evaporação de solvente e membrana 12% m/m PU/THF homogênea obtida. ....	141
Figura B.1 – Esquema de síntese das membranas planas de camada dupla. ....	143
Figura B.2 – Membrana plana com pele (15% PU/10% NMP/75% THF m/m) e suporte (15% PES/10% PVP/75% NMP m/m) produzida pela técnica de espalhamento simultâneo. (A) fotografia da membrana e (B) seção transversal da membrana.....	145
Figura B.3 – Membrana plana com pele (15%PU/10% NMP/75%THF m/m) e suporte (15% PES/10% PVP/75% NMP m/m) produzida pela técnica de espalhamento simultâneo. (A) seção superior com tempo de exposição = 0 s e (B) seção superior com tempo de exposição = 80 s.....	145
Figura B.4 – Membranas planas com pele (15%PU/10% NMP/75%THF m/m) e suportes com variação da concentração de PVP. (A) fotografia da membrana composta com suporte (15% PES/5% PVP/80% NMP m/m); (B) fotografia da membrana composta com suporte (15% PES/15% PVP/70% NMP m/m); (C) e (D) micrografia da membrana com melhor adesão pele-suporte na região destacada (5% m/m PVP). ....	146
Figura B.5 – Membranas planas com pele (15%PU/10% NMP/75%THF m/m) e suporte (15% PES/5% PVP/80% NMP m/m) com obtidas com variação do tempo de exposição. (A) micrografia da seção superior com tempo de exposição igual a 300). (B) micrografia da seção superior com tempo de exposição igual a 900 s. ....	147
Figura B.6 – Membrana plana mista com pele (15%PU (28% m/m UiO-66)/10% NMP/75%THF m/m) e suporte (15% PES/5% PVP/80% NMP m/m). ....	148



Figura B.7 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, UiO-66 e da pele (15%PU (28% m/m UiO-66)/10% NMP/75% THF m/m) da membrana composta. ....	149
Figura C. 1 – Permeação de mistura gasosa através da fibra oca de raio R. ....	151
Figura C.2 – Variação da vazão volumétrica de gás ( $Q$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{\text{fibra}}$ ). ....	163
Figura C.3 – Variação da composição da corrente residual ( $x$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{\text{fibra}}$ ). $x_{O_2}$ = fração molar de oxigênio na corrente residual; $x_{N_2}$ = fração molar de nitrogênio na corrente residual. ....	164
Figura C.4 – Variação das frações molares do oxigênio no permeado ( $y_{O_2}$ ) e na corrente residual ( $x_{O_2}$ ). ....	165
Figura C.5 – Variação das frações molares do nitrogênio no permeado ( $y_{N_2}$ ) e na corrente residual ( $x_{N_2}$ ). ....	166
Figura C.6 – Variação do fluxo de oxigênio ( $J_{pO_2}$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{\text{fibra}}$ ). ....	166
Figura C.7 – Variação do fluxo de nitrogênio ( $J_{pN_2}$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{\text{fibra}}$ ). ....	167

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação da energia requerida através do uso de diferentes tecnologias para produção de correntes enriquecidas em oxigênio (LIN <i>et al.</i> , 2013).....	3
Tabela 2.1 – Mecanismos de inversão de fase. Adaptado de Baker (2004).....	22
Tabela 2.2 – Mercado com quatro as principais aplicações comerciais de processos de separação com membranas. Adaptado de GALIZIA <i>et al.</i> (2017).....	26
Tabela 2.3 – Processos de separação de gases no refino e vantagens do uso de membranas (ALQAHEEM <i>et al.</i> , 2017).....	27
Tabela 2.4 – Resumos dos resultados obtidos em trabalhos envolvendo o uso de MOFs na separação de gases. ....	44
Tabela 3.1 – Configuração usada nas análises por cromatografia. ....	68
Tabela 4.1 – Energias das ligações C-C e Si-O (ZUMDAHL <i>et al.</i> , 2007). ....	74
Tabela 4.2 – Temperaturas de degradação térmicas das membranas sintetizadas de PVA, PDMS, PU éster, PU éter. Td 5% = temperatura de degradação com 5% de perda de massa; Td 50% = temperatura de degradação com 50% de perda de massa; Td 90% = temperatura de degradação com 90% de perda de massa.....	74
Tabela 4.3 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a 4 bar e 25°C P <sub>O<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do oxigênio; P <sub>N<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do nitrogênio; $\alpha_{ideal}$ = seletividade ideal. ....	75
Tabela 4.4 – Temperatura de transição vítrea da membrana de PU e das membranas de matriz mista MMM-UiO-66 (28% m/m), MMM-MIL-101 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m). T <sub>g</sub> = Temperatura de transição vítrea experimental. ....	90
Tabela 4.5 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . P <sub>O<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do oxigênio; P <sub>N<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do nitrogênio; $\alpha_{ideal}$ = seletividade ideal. P = 4 bar e T = T <sub>ambiente</sub> . ....	94
Tabela 4.6 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . P <sub>O<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do oxigênio; P <sub>N<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do nitrogênio; $\alpha_{ideal}$ = seletividade ideal. P = 4 bar e T = T <sub>ambiente</sub> . M1 = metodologia 1; M2 = metodologia 2. ....	101
Tabela 4.7 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do dióxido de carbono; P <sub>N<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do nitrogênio; $\alpha$ = seletividade ideal.....	109

Tabela 4.8 – Avaliação da separação CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> com filme integral de PU e membrana mista contendo o UiO-66.....	112
Tabela C.1 – Parâmetros de entrada do modelo matemático para avaliação do desempenho de uma fibra oca na separação O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . ....	160
Tabela C.2 – Representação da planilha de cálculo das variáveis representativas para transferência de massa na fibra oca. ....	162

# Capítulo 1: Introdução

## 1.1 – Contextualização do tema

Dentre os diferentes gases comercializados na categoria de *commodities*, o oxigênio é um dos que apresenta maior número de aplicações em diversos segmentos. Na indústria do refino, o oxigênio é amplamente empregado no enriquecimento de ar em fornos, conferindo vantagens, tais como redução do consumo de combustíveis, possibilidade do aumento de capacidade e melhor controle de temperatura (MURALI *et al.*, 2013). O incremento na energia térmica liberada a partir do aumento do teor de oxigênio e a redução da emissão de particulados, hidrocarbonetos e monóxido de carbono são outras vantagens apontadas na literatura pelo uso do ar enriquecido.

A separação do ar desempenha um papel significativo na mitigação do efeito estufa através da captura e armazenamento de carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*). Dentre as estratégias de captura, o processo de oxidação pode gerar uma corrente enriquecida em dióxido de carbono para posterior armazenamento ou venda, com vantagens em comparação ao processo de pós-combustão, tais como menor custo e maior concentração de dióxido de carbono (BARKER *et al.*, 2009).

Aplicações nas indústrias química e petroquímica, no tratamento biológico de efluentes e na área médica (em oxigenadores) também podem ser destacadas. Todavia, deve-se ressaltar que os custos de separação do ar atmosférico possuem impacto direto nos custos globais dos processos (DA SILVA, 2013), o que justifica a relevância dos estudos na área da separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Os principais processos para produção de oxigênio a partir do ar atmosférico são a destilação criogênica e a tecnologia de Adsorção por Variação de Pressão, mais conhecida como PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Destaca-se também o processo de Adsorção com Modulação de Vácuo ou *Vacuum Swing Adsorption* (VSA). Nesta modalidade de adsorção, o nitrogênio também é retido preferencialmente em peneiras moleculares constituídas por zeólita (4A ou 5A). Todavia, a regeneração dos leitos ocorre em ambiente de vácuo. Há ainda o processo híbrido *Vacuum Pressure Swing Adsorption* (VPSA) onde, diferentemente da tecnologia VSA, o ar é alimentado a uma pressão superior à atmosférica.

Sobre as plantas de separação por criogenia, há a produção de nitrogênio, oxigênio e argônio, tendo apenas o ar e a energia elétrica como matérias-primas. O processo de produção por criogenia ocorre através da destilação dos componentes em temperaturas inferiores a  $-180^{\circ}\text{C}$ , o que garante elevada pureza nas correntes obtidas de oxigênio e nitrogênio.

É válido ressaltar que as tecnologias convencionais para o fracionamento do ar atmosférico, obtendo o oxigênio como produto, são intensivas em energia pela necessidade de resfriamento a temperaturas muito baixas na criogenia ou de trabalho de compressão apreciável nos processos de adsorção preferencial. As características intrínsecas de consumo energético destas tecnologias incentivam o desenvolvimento de processos de separação de gases energeticamente favoráveis. A tecnologia de separação com membranas é identificada como solução promissora no que tange à necessidade de desenvolvimento de novos processos atrelados a um crescimento industrial sustentável (GOLEMME *et al.*, 2009).

O princípio básico para esta separação é a diferença existente entre a afinidade ou a velocidade de permeação dos componentes através da membrana, seja pelos mecanismos de sorção ou de difusão, que serão abordados no Capítulo 2 desta Tese. A força motriz para a segregação dos componentes é a diferença de pressão parcial existente em ambos os lados da membrana, alimentação e permeado.

A base da tecnologia de permeação de gases ocorreu a partir da produção de membranas anisotrópicas com alto fluxo e módulos com elevada área superficial para osmose inversa no final da década de 60 e no início da década de 70. Na década de 80, o maior destaque na área de membranas foi o surgimento de unidades industriais para separação de gases. A primeira planta industrial capaz de promover a separação de hidrogênio a partir de gases de purga em uma planta de amônia foi inaugurada em 1980 (BAKER, 2004). Desde então, diversos segmentos na área de permeação de gases foram desenvolvidos, tais como a separação de nitrogênio do ar atmosférico e a separação de dióxido de carbono/metano a partir do gás natural dentre outros já estabelecidos e com diversas aplicações na indústria. Em relação à separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$  em escala comercial, o início da expansão também ocorreu na década de 80, através do uso de membranas de silicone e poli(óxido de fenileno). Todavia, a separação com membranas a partir de materiais comerciais existentes ainda não é economicamente competitiva com os processos de destilação criogênica ou adsorção no que tange a obtenção de correntes com elevada pureza de oxigênio em escala industrial. O alto custo energético para

compressão da corrente de alimentação ou a elevada área de membrana requerida são reflexos da não existência de materiais que possibilitem a obtenção de fluxos elevados conjugados com seletividade satisfatória ao oxigênio (LIN *et al.*, 2013). Tal fato pode ser exemplificado a partir da Tabela 1.1, onde são comparados os consumos energéticos para produção de oxigênio entre diferentes tecnologias, incluindo processo com membranas avaliado no estudo em questão (LIN *et al.*, 2013). Em relação ao parâmetro  $EPO_2$  (*Equivalent Pure Oxygen*) presente nesta tabela, o mesmo se refere ao volume de oxigênio puro necessário para se misturar ao ar de modo a se obter um volume V de ar enriquecido em oxigênio com concentração específica  $[O_2]$  em % v/v, tal como pode ser visto na Eq. 1.1:

$$EPO_2 = V \cdot \frac{[O_2] - 20,9}{79,1} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Este parâmetro provê uma base para comparação entre tecnologias para produção de oxigênio com diferentes graus de pureza neste componente.

Tabela 1.1 – Comparação da energia requerida através do uso de diferentes tecnologias para produção de correntes enriquecidas em oxigênio (LIN *et al.*, 2013).

<b>Tecnologia</b>	<b>Energia requerida (Milhões de BTU/t EPO<sub>2</sub>)</b>	<b>Vazão produzida (t EPO<sub>2</sub>/dia)</b>	<b>Pureza do O<sub>2</sub> (% v/v)</b>	<b>Referências</b>
Destilação criogênica	0,84 – 1,36	> 50	90 – 99%	RUE <i>et al.</i> , 2007
VSA	2,08	20 – 90	90 – 93%	RUE <i>et al.</i> , 2007
PSA	2,6	< 20	90 – 95%	RUE <i>et al.</i> , 2007
Perfluorpolímero (membrana)	1,4 - 1,7*	até 100	25 – 35%	LIN <i>et al.</i> , 2013

\*Energia requerida para processo com membrana depende fundamentalmente da seletividade  $O_2/N_2$ , sendo igual 1,7 milhões de BTU para material do estudo com seletividade igual a 3 e igual 1,4 milhões de BTU para membrana com seletividade hipotética igual a 4. 1 milhão de BTU = 293 kWh.

A partir dos dados reportados é possível observar que o custo do processo com membranas é consideravelmente menor em relação às tecnologias de adsorção, porém ainda mais elevado comparado à destilação criogênica.

Como exemplo de uma planta comercial para enriquecimento de ar em oxigênio utilizando membranas, conforme ilustrado na Figura 1.1, a corrente de alimentação é comprimida e pré-tratada para remoção de contaminantes como água, vapores oleosos e particulados, de modo a enquadrar esta corrente para manutenção da pureza e eficiência do sistema de separação. O oxigênio, por permear preferencialmente, permite a obtenção de uma corrente de permeado rica neste componente. O nitrogênio, por se

encontrar em maior concentração na alimentação, aparece como subproduto na corrente residual (corrente do concentrado).

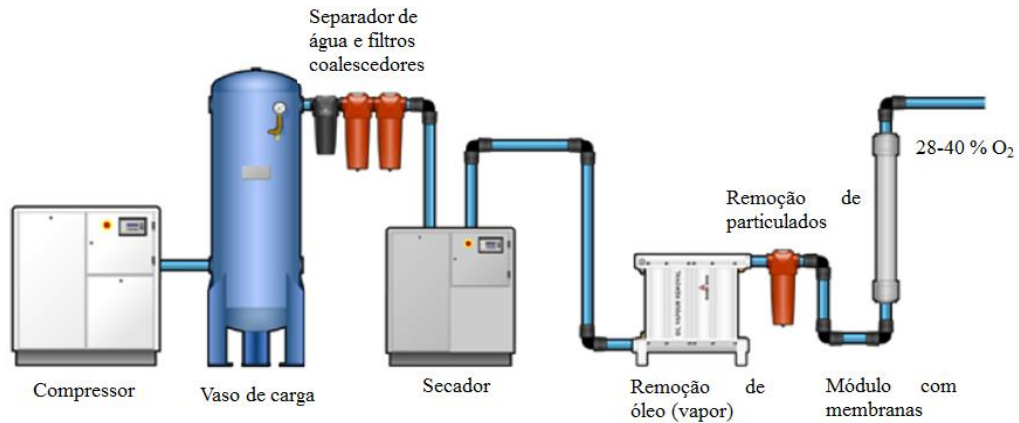


Figura 1.1 – Esquema de produção de ar enriquecido em oxigênio por permeação com membranas. Fonte: Parker (<http://www.parker.com>).

De acordo com a Figura 1.2, é possível comparar os diferentes processos de produção e distribuição de oxigênio. A pureza requerida para a corrente de oxigênio gerada também é determinante na escolha do processo de separação do ar atmosférico (CARREIRA, 2009).

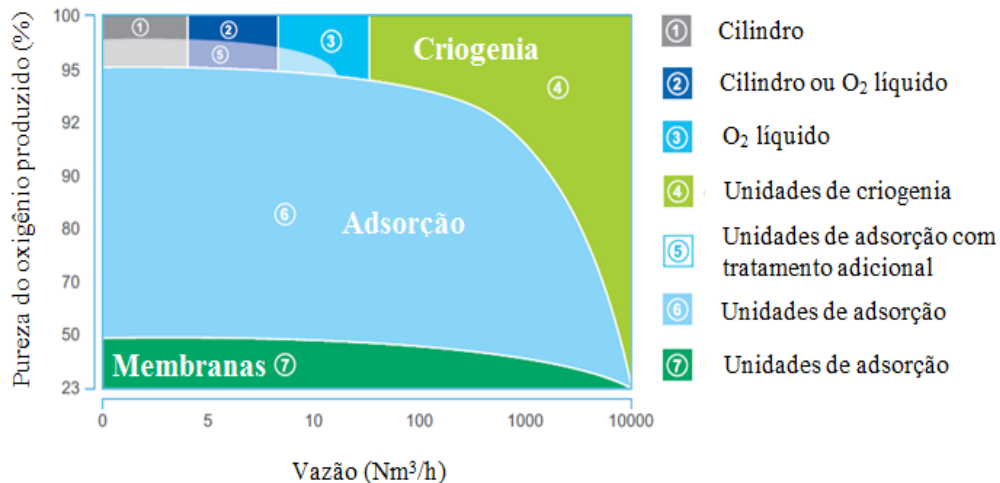


Figura 1.2 – Diagrama pureza versus vazão para diferentes processos de produção de oxigênio. Fonte: Grasy (<http://www.grasy.com/gases/>).

Diferentemente dos processos de criogenia ou adsorção, a separação do ar atmosférico por permeação utilizando membranas comercialmente disponíveis não produz correntes com elevada pureza em oxigênio. Membranas poliméricas comumente utilizadas na separação de gases exibem uma limitação para obtenção de elevadas permeabilidade e seletividade, como demonstrado por Robeson (1991 e 2008). No

levantamento realizado em 2008, houve a indicação de que uma corrente de oxigênio obtida após fracionamento com membrana de poliimida (LI *et al.*, 1996) apresentaria uma pureza em torno de 84%, valor consideravelmente menor em relação ao obtido pelas tecnologias convencionais. Tal fato decorre da limitação existente entre as membranas comerciais para este fracionamento, dada a complexidade de separação de moléculas com propriedades físico-química semelhantes, tais como oxigênio e nitrogênio.

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais é uma ferramenta fundamental no que se diz respeito à implementação de estratégias no segmento de separação de gases que acarretem em menores custos de produção, dimensão dos equipamentos, utilização de energia e geração de resíduos.

As membranas de matriz mista (MMM), produzidas pela dispersão de partículas em matrizes poliméricas surgem com potencial significativo para emprego em aplicações relacionadas à separação de gases. A combinação do processamento simplificado dos polímeros com a afinidade de materiais adsorventes por diferentes gases aumenta a eficiência global de separação (SHARIATI *et al.*, 2012 e GALIZIA *et al.*, 2017), despontando como uma abordagem viável para superar a limitação mencionada anteriormente. É válido ressaltar que uma redução da flexibilidade do material híbrido é esperada, porém a conjugação de uma permeabilidade elevada para o gás de interesse com uma seletividade superior comparada a de uma membrana convencional mostra-se como solução promissora para a separação de misturas gasosas. Promover a separação de gases com membranas mais permeáveis e seletivas resulta em maior flexibilidade de operação devido à menor força motriz (gradiente de pressão para gases) necessária para o fracionamento dos componentes em comparação com uma membrana convencional, além de menor área de membrana para a mesma separação (CHUNG *et al.* 2007).

Em decorrência da diversidade de estruturas possíveis, além dos diferentes metais passíveis de serem empregados de acordo com o gás de interesse e respectiva afinidade, os materiais híbridos denominados *metal-organic framework* (MOF) têm sido apontados como uma classe de material microporoso promissora na separação de gases (MURALI *et al.*, 2013 e WANG *et al.*, 2017). Para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, há trabalhos na literatura que reportam incrementos no desempenho das membranas de matriz mista em relação ao polímero puro na presença de MOFs (PEREZ *et al.*, 2009, ADAMS *et al.*, 2010 e KHDHAYYER *et al.*, 2017). Todavia, tais avanços ainda não apresentam



potencial para viabilizar o emprego destas membranas em processos comerciais para produção de correntes com elevada pureza de oxigênio. A maximização do par permeabilidade *versus* seletividade com a utilização desta classe de membranas para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ainda não foi alcançada. Desta forma, é de grande relevância a seleção de partículas híbridas que tenham elevada afinidade com o oxigênio, e consequentemente, propicie seletividade apreciável para a membrana.

No Laboratório de Processos com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, onde houve o desenvolvimento desta Tese, o emprego de membranas para a separação de oxigênio a partir do ar atmosférico foi estudado por FERRAZ (2003) e SILVA (2009), todavia na área de transporte facilitado, através da incorporação de biotransportadores que interagiriam especificamente com o oxigênio. O emprego de zeólitas na síntese de membranas de matriz para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi investigado por SILVA (2016). Em relação ao uso de partículas *metal-organic framework* para separação de gases, RIBEIRO (2014) e MARTINS (2017), em suas Dissertações de Mestrado (IQ-UFRJ), avaliaram o uso de materiais metal-orgânicos em membranas de matriz mista no fracionamento de gases, sendo obtidos resultados promissores para a mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o que motivou a avaliação desta separação no presente trabalho.

## 1.2 – Objetivo da Tese

Diante dos aspectos discutidos na seção anterior, esta Tese apresenta como principal objetivo a síntese de membranas de matriz mista constituídas de partículas *metal-organic framework* (MOF) e polímeros orgânicos para separação de oxigênio do ar atmosférico por permeação gasosa. Como objetivos específicos, foram estipulados:

- Escolha dos pares MOF-polímero potenciais para a separação de interesse;
- Avaliação de metodologias de síntese das membranas compósitas;
- Investigação do efeito da concentração de MOF nas membranas compósitas;
- Avaliação do efeito da mistura de gases no desempenho das membranas compósitas na separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>;
- Avaliação do desempenho das membranas mistas sintetizadas para separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>;

### 1.3 – Estruturação da Tese

A apresentação deste trabalho foi segmentada em 5 capítulos, onde o primeiro aborda a contextualização do tema que motivou o desenvolvimento da Tese, incluindo-se os principais objetivos da mesma. No capítulo subsequente, denominado Revisão Bibliográfica, se encontram como tópicos: as diferentes classes de polímeros empregadas na separação de gases; os mecanismos de transferência de massa ocorridos na permeação, assim como os parâmetros que os influenciam; por último, são citados alguns aspectos que permitem a compreensão das limitações intrínsecas existentes para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, sendo mencionadas também membranas de matriz mista avaliadas para separação de gases, incluindo as constituídas por partículas *metal-organic framework*. No Capítulo 3, é descrita a metodologia experimental empregada para a obtenção dos resultados, que são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5 são abordadas as conclusões provenientes do desenvolvimento desta Tese, assim como sugestões para realização de trabalhos futuros relacionados à mesma.

# Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

## 2.1 – Introdução

Neste capítulo inicialmente serão descritos os diferentes mecanismos de transferência de massa que podem ser atribuídos ao deslocamento das moléculas de gases através das membranas durante a permeação, sejam estas densas ou porosas. Parâmetros, tais como material e o mecanismo de formação da membrana, que influenciam o transporte das moléculas, também serão discutidos nesta revisão.

Os diferentes fatores que envolvem a separação da mistura  $O_2/N_2$  no que se refere às propriedades físico-químicas das moléculas também serão discutidos como forma de identificar os desafios existentes para esta separação através do uso de membranas poliméricas.

De modo a finalizar esta seção, além da apresentação de membranas comerciais utilizadas no enriquecimento de ar em oxigênio, será mostrada uma revisão contendo artigos que abordam o emprego de membranas de matriz mista com diferentes materiais dispersos em suas matrizes para a separação de gases. Mais especificamente, o uso de compósitos poliméricos constituídos por MOFs para fracionamento de misturas gasosas será discutido.

## 2.2 – Permeação de gases em membranas

Membranas porosas ou densas podem ser empregadas como barreira seletiva na permeação de gases. De acordo com a dimensão dos poros, diferentes mecanismos de transferência de massa podem ser atribuídos ao deslocamento das moléculas de gases através da membrana, tal como ilustra a Figura 2.1:

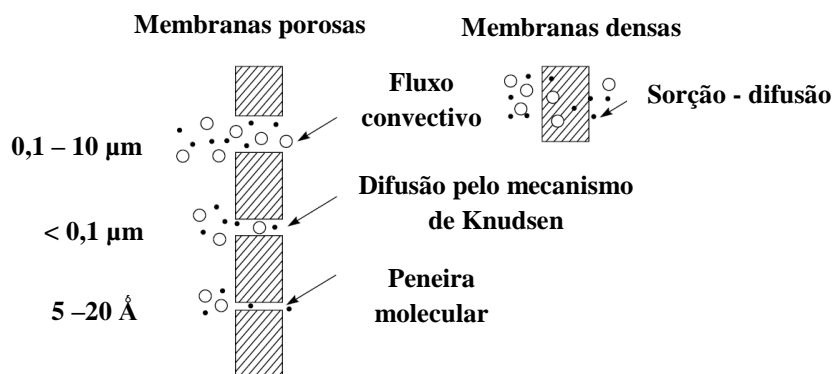


Figura 2.1 – Mecanismos de permeação de gases a partir de membranas densas e porosas. Adaptado de BAKER (2004).

Para poros com diâmetro entre 0,1–10 µm, os gases permeiam através da membrana por escoamento convectivo e desta forma não ocorre segregação entre os componentes. Em poros com diâmetro inferior a 0,1 µm, ou seja, com tamanho similar ou menor ao livre caminho médio percorrido pelas moléculas de gás, há o transporte através da membrana pelo mecanismo de difusão de Knudsen, sendo o fluxo da espécie inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar, relação conhecida como lei de Graham para difusão. Poros com dimensões extremamente reduzidas, na faixa de 5–20 Å, implicam uma separação pelo mecanismo de peneira molecular. A complexidade do transporte através dos poros desta membrana inclui tanto a difusão na fase gasosa, como a difusão das espécies adsorvidas na superfície dos poros (BAKER, 2004). Embora resultados promissores de seletividade tenham sido reportados para membranas com estes materiais, sua baixa resistência mecânica e propensão ao mecanismo de incrustação por moléculas condensáveis limitaram sua aplicação no âmbito industrial (GOLEMME *et al.*, 2009).

Os processos comerciais de permeação de gases estão fundamentados no uso de membranas densas, onde a separação ocorre de acordo com o modelo de sorção-difusão, em que a segregação pode ser influenciada tanto pela solubilidade como pela mobilidade das espécies envolvidas no material da membrana.

Na Figura 2.2 é possível observar o mecanismo de separação das espécies presentes em uma mistura através de uma membrana densa, onde a força motriz da permeação gasosa pode ser relacionada à diferença de pressão parcial do componente existente entre ambos os lados do material:

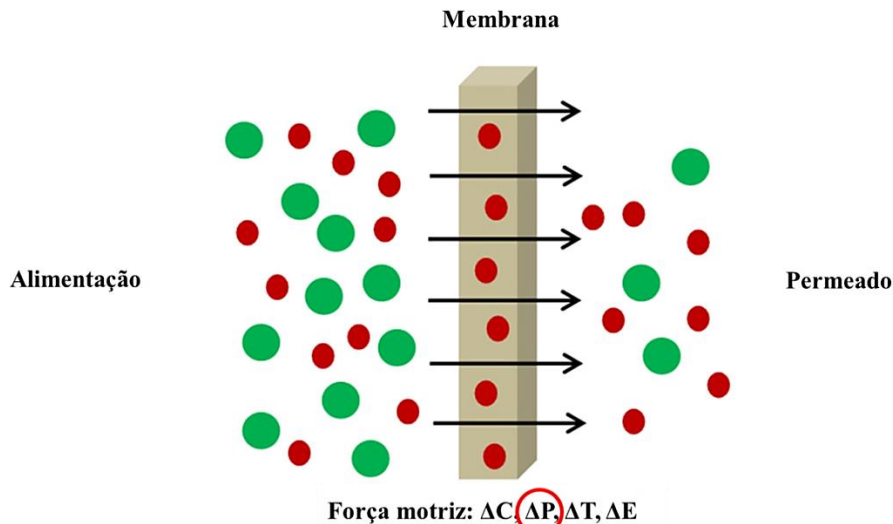


Figura 2.2 – Transferência de massa em membrana densa.  $\Delta C$  = variação de concentração;  $\Delta P$  = variação de pressão;  $\Delta T$  = variação de temperatura;  $\Delta E$  = variação de potencial elétrico entre a alimentação e o permeado através da membrana.

A partir da lei de Fick é possível descrever o mecanismo de transferência de massa associado ao fluxo difusivo das moléculas através da membrana, como segue na Eq 2.1:

$$j_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde:

$j_i$  = fluxo mássico do componente  $i$  ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ );

$dc_i/dx$  = gradiente de concentração em massa de  $i$  ou força motriz ( $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{cm}$ );

$D_i$  = coeficiente de difusão do componente  $i$  na membrana ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Esta mesma expressão para transferência de massa em uma membrana densa pode ser obtida a partir da abordagem de Maxwell-Stefan para difusão, onde o 1º termo da equação Eq. 2.2 representa a força de atrito que atua no componente  $i$  e o 2º termo corresponde à força motriz que governa o deslocamento da espécie através do material:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j \cdot N_i - x_i \cdot N_j}{CD_{ij}} = -\frac{\partial x_i}{\partial z} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde:

$x$  = fração molar dos componentes  $i$  e  $j$ ;

$N$  = fluxo molar das espécies  $i$  e  $j$  ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ );

$C$  = concentração molar da mistura  $i + j$  na membrana ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$D_{ij}$  = coeficiente de difusão do componente  $i$  na presença de  $j$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

$\partial x_i / \partial z$  = gradiente da fração molar do componente  $i$  na direção  $z$ .

Nesta abordagem, além da relevância do gradiente de potencial químico para o fluxo da espécie  $i$ , considera-se também a influência da força de atrito representada pelos fluxos de outros componentes da mistura no sentido contrário, que podem limitar o transporte do gás/vapor de interesse através da membrana (WESSELINGH *et al.*, 2006). Para um sistema binário e tendo como referência o componente A, sendo este o gás, tem-se que:

$$\frac{x_B \cdot N_A - x_A \cdot N_B}{C \cdot D_{AB}} = - \frac{\partial x_A}{\partial z} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde:

A = espécie permeante;

B = membrana densa.

Admitindo que a membrana, sendo representada pelo componente B, não está em movimento, ou seja, não há fluxo do mesmo, então  $N_B$  será igual à zero:

$$\frac{x_B \cdot N_A - x_A \cdot \overset{0}{N_B}}{C \cdot D_{AB}} = - \frac{\partial x_A}{\partial z} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Como nos processos de permeação de gases a fração molar dos componentes que se difundem através de uma membrana densa é reduzida, dado o baixo coeficiente de difusão na mesma, pode-se admitir que a fração molar do componente B será próxima a unidade ( $x_B \approx 1$ ):

$$\frac{N_A}{C \cdot D_{AB}} = - \frac{\partial x_A}{\partial z} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Desta forma, para uma mistura binária é possível obter a mesma expressão advinda do modelo de Fick para o fluxo difusivo de uma espécie:

$$N_A = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{Eq. 2.6}$$

É válido ressaltar que o modelo de Fick para fluxo difusivo é aplicável apenas às misturas binárias. Desta forma, o fluxo difusivo de uma mistura com dois componentes em uma membrana, por exemplo, poderia ser avaliado apenas pela abordagem de Maxwell-Stefan, visto que o material corresponderia ao terceiro componente.

Considerando a difusão de apenas um componente em uma membrana de espessura conhecida ( $l$ ), e admitindo que a concentração do gás adsorvido na membrana está em equilíbrio com a fase gasosa, através da lei de Henry, é possível reescrever a expressão da lei de Fick como:

$$j_i = \frac{D_i \cdot S_i \cdot (p_{i_0} - p_{i_l})}{l} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Onde:

$j_i$  = fluxo volumétrico do componente  $i$  ( $\text{cm}^3(\text{CNTP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ );

$D_i$  = coeficiente de difusão do componente  $i$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

$S_i$  = coeficiente de sorção do componente  $i$  ( $\text{cm}^3(\text{CNTP})/(\text{cm}^3 \text{ polímero} \cdot \text{pressão})$ );

$p_{i_0}$  = pressão parcial do componente  $i$  na alimentação;

$p_{i_l}$  = pressão parcial do componente  $i$  no permeado.

O produto  $D_i \cdot S_i$ , sendo reescrito como  $P_i$ , representa a permeabilidade do componente  $i$  cujo significado reflete a capacidade de permeação do gás através do material.

A seletividade ideal da membrana para a espécie  $i$  em relação à espécie  $j$  pode ser definida como a razão entre as permeabilidades de ambas:

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} \cdot \frac{S_i}{S_j} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Esta relação indica a influência da mobilidade individual das espécies e da capacidade de sorção das mesmas na permeabilidade e consequentemente na seletividade da membrana para determinado componente. É válido ressaltar que a seletividade descrita acima se refere a um parâmetro ideal, determinado através do emprego de gases puros nas avaliações de desempenho da membrana. Para a permeação de misturas gasosas é comum definir a seletividade real como razão entre as frações

molares dos componentes i e j no permeado em relação à alimentação, tal como segue abaixo:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Onde:

$y_i/y_j$  = razão entre as frações molares dos componentes no permeado;

$x_i/x_j$  = razão na alimentação da membrana.

É válido ressaltar que de acordo com a interação existente entre a espécie permeante e a membrana, a seletividade ideal é adequada para representar o comportamento do material em relação ao fracionamento de uma determinada mistura gasosa. Por exemplo, para a separação  $O_2/N_2$ , onde a interação existente entre as moléculas e uma membrana polimérica é reduzida, a diferença entre a seletividade ideal e real é pouco relevante. Todavia, em fracionamentos envolvendo dióxido de carbono, por exemplo, pode haver a ocorrência do fenômeno de plastificação, onde se admite que as primeiras moléculas sorvidas deste gás tendam a aumentar o espaço intersegmental entre as cadeias poliméricas, favorecendo a sorção de moléculas subsequentes (POLLO, 2008). Desta forma, a seletividade ideal, determinada em condições de bancada, não refletiria o comportamento real da membrana em maiores escalas com o fracionamento de uma mistura gasosa.

O coeficiente de difusão (D) dos componentes presentes em uma mistura está diretamente relacionado à mobilidade da espécie através da membrana. Nos materiais poliméricos, moléculas maiores apresentam menores valores de D, visto que são capazes de interagir com mais segmentos da cadeia polimérica. Tal fato acarreta maior seletividade para espécies menores. Todavia, este parâmetro terá maior influência se o polímero se encontrar no estado vítreo, onde as cadeias poliméricas não apresentam grau de liberdade para rotação. Para polímeros elastoméricos, a mobilidade dos segmentos de cadeia é favorecida, implicando maiores coeficientes de difusão para todas as espécies envolvidas e, por conseguinte, uma redução na seletividade da membrana. Nesta classe de polímeros, o fator preponderante na separação dos componentes é a capacidade de sorção ou a condensabilidade do gás/vapor, relacionada à temperatura crítica dos componentes. Então, espécies mais condensáveis serão mais



propensas a se difundir em membranas elastoméricas (BAKER, 2004). Na Figura 2.3 é possível exemplificar a influência das dimensões das moléculas no transporte através de membranas poliméricas vítreas e elastoméricas:

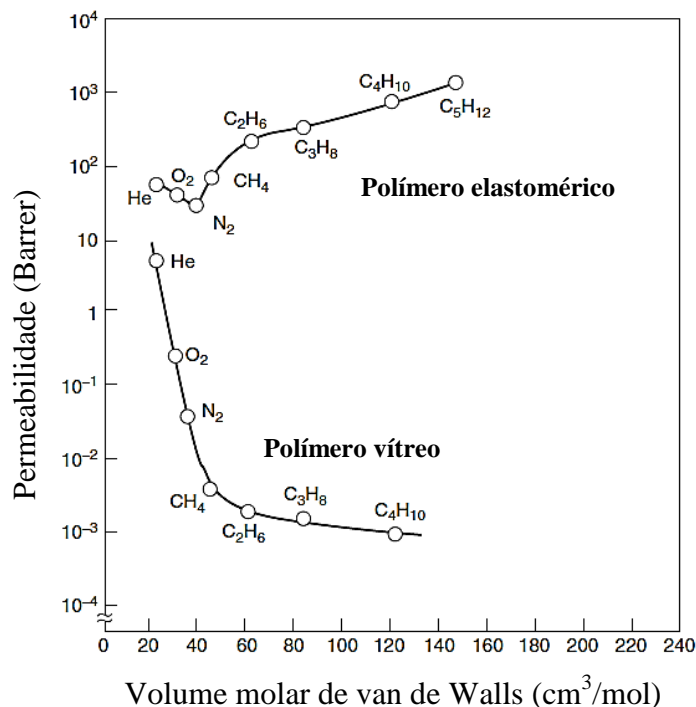


Figura 2.3 – Permeabilidade de espécies em função do volume molar em polímeros elastomérico e vítreo. Adaptado de BAKER (2004).

É possível observar que em polímeros vítreos a influência do diâmetro dos componentes interfere diretamente no transporte destes através da membrana, dada a variação da permeabilidade dos gases. Moléculas menores como o nitrogênio (N<sub>2</sub>), por exemplo, permeariam preferencialmente em relação ao butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) em membranas poliméricas vítreas. Em polímeros elastoméricos, estado relativo à estrutura do material quando a temperatura de operação é superior à temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), vapores orgânicos, que apresentam maior temperatura crítica em relação aos gases, tendem a sorver na membrana em maior escala, acarretando uma permeabilidade preferencial no material. Desta forma, polímeros vítreos são comumente empregados na separação de gases e os elastoméricos em segregações do tipo vapor/gás.

### 2.3 – Parâmetros influentes na transferência de massa em permeação gasosa

As propriedades diretamente relacionadas ao desempenho da membrana na separação por permeação de gases dependem dos seguintes fatores:

- Materiais (permeabilidade e seletividade);
- Mecanismos de obtenção da membrana (morfologia).

A seguir estes fatores serão discutidos brevemente.

### 2.3.1 – Materiais

A escolha do material mais adequado para determinada separação através da permeação de gases é fundamentada nas propriedades físico-químicas do mesmo, além da provável estabilidade da membrana em operações de longo prazo (GOLEMME *et al.*, 2009).

A maioria das aplicações industriais para separação de gases envolvendo membranas baseia-se no emprego de materiais poliméricos. Conforme discutido anteriormente, membranas poliméricas elastoméricas apresentam aplicações na separação de vapores orgânicos presentes em misturas contendo gás inerte. Por exemplo, membranas compósitas de silicone são utilizadas em praticamente todos os sistemas instalados para separação de vapores (GOLEMME *et al.*, 2009), separação de VOCs (Compostos Orgânicos Voláteis) no tratamento de gases residuais ou na recuperação de solventes, além da recuperação de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) presente no gás natural (ALQAHEEM *et al.*, 2017). Por outro lado, os polímeros vítreos, por apresentarem considerável seletividade e apreciável resistência mecânica, estão presentes em quase todos os processos de permeação de gases na indústria. Entretanto, para aplicações envolvendo elevadas temperaturas e pressões, por exemplo, a separação de hidrogênio a partir de correntes de processo, os materiais poliméricos apresentariam restrição quanto ao uso. Ressalta-se também que os polímeros apresentam limitações na separação de determinadas misturas no que se refere ao par permeabilidade *versus* seletividade. Na Figura 2.4 encontram-se dados de permeação agrupados para a separação oxigênio/nitrogênio, indicando a existência de um limite superior, onde a partir do qual se situaria a região onde membranas teriam potencial para competir com tecnologias estabelecidas para produção de oxigênio (ROBESON, 2008).

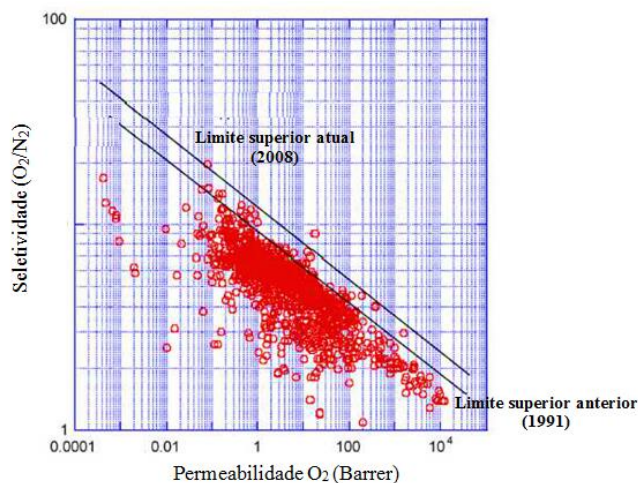


Figura 2.4 – Diagrama de seletividade *versus* permeabilidade para separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Adaptado de ROBESON (2008).

É possível observar a relevância de se desenvolver novos materiais visto que entre 1991 e 2008 não houve grande avanço na produção de membranas que suplantassem este limite para o fracionamento da mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Neste contexto, as membranas de transporte facilitado apresentaram-se como uma solução promissora para permeação de gases, sendo constituídas por carreadores, tipicamente contendo íons metálicos, que apresentam elevada afinidade com a espécie de interesse. Todavia, a instabilidade destas membranas, relatada na literatura, seja relacionada à evaporação da solução contendo o carreador ou à baixa resistência mecânica dos materiais contendo a fase líquida imobilizada, restringiu o emprego em escala industrial.

Membranas metálicas, por possuírem resistência a elevadas temperaturas, têm potencial para aplicação em condições severas de separação. As membranas de paládio, por exemplo, apresentam seletividade excepcionalmente alta para o hidrogênio presente em misturas gasosas. Entretanto a necessidade de se operar o sistema de separação, na maioria dos casos, em temperaturas maiores para evitar a fragilização pela sorção do hidrogênio, além do custo elevado, balizam o emprego destes materiais em maiores escalas.

As membranas de carbono, com características de peneira molecular e obtidas pela pirólise de precursores poliméricos, por possuírem poros na ordem de 3-5 Å, teriam a capacidade de fracionar a mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, por exemplo, cujos diâmetros moleculares estão situados nesta faixa. Contudo, a fragilidade do material, além da possibilidade de

bloqueio dos poros por espécies condensáveis promoveram a redução de esforços para o desenvolvimento desta classe de membranas (GOLEMME *et al.*, 2009).

Membranas constituídas por zeólitas foram desenvolvidas comercialmente para determinadas aplicações, como desidratação de álcool por pervaporação ou permeação vapor/vapor. Estas membranas consistem em estruturas compósitas e com multicamadas formadas por um filme seletivo de zeólita sobre um suporte cerâmico poroso. Seletividades consideravelmente elevadas foram observadas para este material, além da considerável resistência à temperatura. No entanto, o elevado custo ( $\$/m^2$ ) dos módulos ainda é um impeditivo para a expansão do uso deste material.

Uma solução para a redução do custo de membranas mais seletivas em decorrência do emprego de determinados materiais seria, por exemplo, a dispersão de partículas com elevada seletividade em matrizes poliméricas. Estas membranas têm potencial para conjugar as propriedades de separação dos materiais inorgânicos e o baixo valor agregado e boa processabilidade dos polímeros. Tal compósito é definido como membrana de matriz mista (MMM).

As zeólitas correspondem a um dos materiais inorgânicos mais utilizados na síntese de MMMs. A permeabilidade para membranas com baixa concentração de zeólita no polímero pode ser descrita pelo modelo de Maxwell (BAKER, 2004):

$$P = P_c \cdot \left[ \frac{P_d + 2 \cdot P_c - 2 \cdot \phi \cdot (P_c - P_d)}{P_d + 2 \cdot P_c + \phi \cdot (P_c - P_d)} \right] \quad \text{Eq. 2.10}$$

Onde:

$P$  = permeabilidade total da espécie permeante (Barrer);

$\phi$  = fração volumétrica da zeólita dispersa;

$P_c$  = permeabilidade na fase polimérica (Barrer);

$P_d$  = permeabilidade na fase inorgânica.

Em concentrações maiores de zeólita na matriz orgânica ocorre a formação de caminhos preferenciais através das partículas e o modelo acima apresenta desvio em relação ao fenômeno real de permeação das moléculas de gás (BAKER, 2004). Este conceito pode ser visualizado na Figura 2.5:

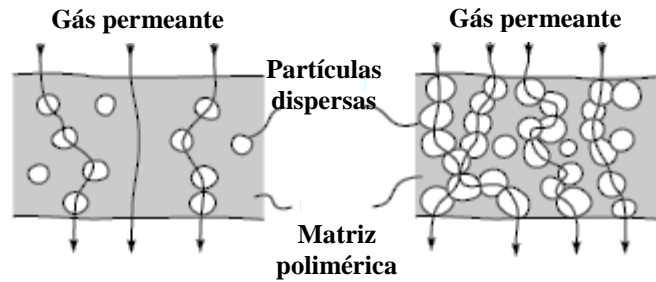


Figura 2.5 – Permeação de gases através de membrana de matriz mista com diferentes frações de zeólita. Adaptado de BAKER (2004).

Na Figura 2.6 é possível visualizar as faixas de concentração onde o modelo de Maxwell apresenta validade:

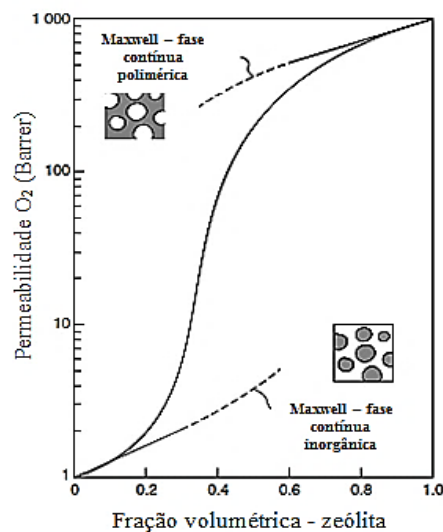


Figura 2.6 – Variação da permeabilidade da membrana com a concentração de zeólita. Adaptado de BAKER (2004).

Verifica-se que para baixos teores de zeólita na matriz polimérica ocorre um pequeno incremento na permeabilidade com o aumento da fração volumétrica do material inorgânico, conforme predito pelo modelo de Maxwell. Para concentrações maiores que 25-30%, a difusão ocorrerá preferencialmente pelos canais existentes entre as partículas. Nesta faixa, o modelo não é capaz de refletir o comportamento dos dados experimentais. Com teores elevados da partícula, ocorre uma inversão entre a fase dispersa e a fase contínua, sendo a fase inorgânica a comportar-se como contínua. Desta forma, o modelo de Maxwell novamente teria validade, porém com as referências invertidas para  $P_c$  e  $P_d$ .

É válido destacar que algumas considerações simplificam o modelo de Maxwell, sendo possível estabelecer a região permeabilidade *versus* concentração de validade do

mesmo (KHDHAYYER *et al.*, 2017). Dentre as simplificações que podem ser realizadas, o caso I refere-se ao extremo onde a interação entre a partícula e o polímero é baixa, não havendo adesão completa entre os materiais, o que possibilita a formação de canais não seletivos. Assim sendo, a permeabilidade do gás na fase dispersa e ao redor da partícula será maior que na fase contínua ( $P_d \gg P_c$ ).

$$P = P_c \cdot \left[ \frac{1+2\cdot\phi}{1-\phi} \right] \quad \text{Eq. 2.11}$$

Onde:

$P$  = permeabilidade total da espécie permeante (Barrer);

$\phi$  = fração volumétrica da partícula dispersa;

$P_c$  = permeabilidade na fase polimérica (Barrer);

$P_d$  = permeabilidade na fase dispersa.

Outro fenômeno que pode ocorrer é o bloqueio parcial ou total dos poros da partícula pela fase polimérica. No caso II, a permeabilidade do gás na fase dispersa é menor que na fase contínua ( $P_d \ll P_c$ ), e a equação pode ser simplificada tal como segue:

$$P = P_c \cdot \left[ \frac{P_c - \phi \cdot P_c}{P_c + 0,5 \cdot \phi \cdot P_c} \right] \quad \text{Eq. 2.12}$$

Neste caso específico, as partículas promovem o efeito barreira à difusão das moléculas de gás, não ocasionando efeito benéfico nas propriedades de transporte. Porém, a presença destas partículas poderia afetar o empacotamento das cadeias e interferir indiretamente na permeabilidade (KHDHAYYER *et al.*, 2017).

Sobre o cálculo da fração volumétrica do MOF na matriz da membrana mista ( $\phi$ ), a mesma pode ser determinada a partir da equação:

$$\phi = \frac{m_{part}/\rho_{part}}{m_{part}/\rho_{part} + m_{pol}/\rho_{pol}} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Onde:

$m_{part}$  = massa de partícula utilizada na síntese da membrana (g);

$m_{pol}$  = massa de polímero utilizado na síntese da membrana (g);

$\rho_{part}$  = massa específica da partícula ( $g/cm^3$ );

$\rho_{pol}$  = massa específica do polímero ( $g/cm^3$ ).

### 2.3.2 – Mecanismos de obtenção de membranas poliméricas

A obtenção de fluxos elevados está diretamente relacionada à morfologia das membranas. Primeiramente é desejado que a camada seletiva apresente a menor espessura possível de modo a propiciar maiores fluxos através da membrana. Além disso, a ausência de poros na estrutura da membrana também é almejada, pois os mesmos atuam como comunicação direta entre a alimentação e o permeado, seja pelo mecanismo de difusão de Knudsen ou escoamento convectivo. A existência destes poros impacta diretamente a seletividade da membrana. Uma solução para presença de defeitos na fase densa é o recobrimento com uma camada de polímero a base de silicone, que apresenta elevada permeabilidade aos gases. Esta camada bloqueia os poros, porém sem afetar as propriedades de separação da camada seletiva (KOROS *et al.*, 1993). Esta solução possibilitou a produção em grande escala de unidades com membranas para recuperação de hidrogênio (HAN *et al.*, 2018)

Em relação aos mecanismos de formação da membrana, diferentes caminhos cinéticos que podem ocorrer durante a precipitação pela transferência de massa solvente/não solvente têm sido investigados em diversos trabalhos (CARVALHO, 2005). Os principais caminhos cinéticos pertinentes a um sistema ternário hipotético são demonstrados na Figura 2.7, além das respectivas morfologias correspondentes.

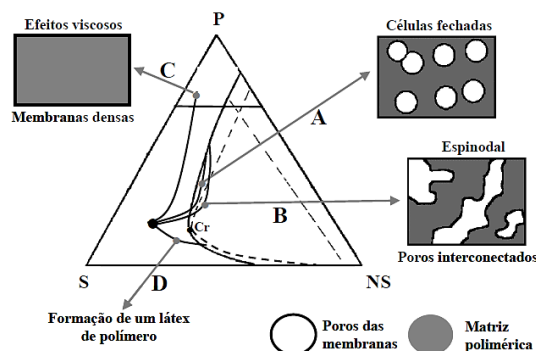


Figura 2.7 – Diagrama de fases em um sistema ternário; P = polímero, S = solvente, NS = Não Solvente e Cr = Ponto crítico (CARVALHO, 2005).

No caminho A, considera-se a existência de taxas de transferência de massa que favoreçam a ocorrência da separação de fases na região denominada metaestável, situada entre as linhas binodal e espinodal, onde a concentração do polímero na membrana resultante é maior que a encontrada no ponto crítico. Tal fato deve-se a nucleação e crescimento da fase diluída em polímero, que promove a formação de regiões diluídas e dispersas na matriz polimérica contínua resultante. O caminho em questão é usual para a obtenção de membranas pela técnica de imersão/precipitação de diversos sistemas polímero/solvente/não solvente, mas pode ser factível também aos materiais obtidos pelas técnicas de precipitação por evaporação controlada de solvente e precipitação por presença de vapores. O mecanismo cinético descrito frequentemente resulta na formação de membranas microporosas, com baixa interconectividade entre os poros.

Todavia, uma dada relação entre as taxas de transferência de massa de solvente e de não solvente é capaz de restringir a formação de núcleos, o que permite a ocorrência da separação de fases líquido-líquido pelo mecanismo espinodal. O caminho cinético percorrido pela solução polimérica termina na região de instabilidade, em decorrência de um determinado processo repentino de transferência de massa. Ocorre, então, a separação de fases através da formação de pequenas regiões interconectadas de alta e baixa concentração de polímero, tal como observado na Figura 2.7 – caminho B. As membranas resultantes do mecanismo sugerido apresentam poros com alto grau de interconectividade, e conseqüentemente há a obtenção de materiais mais permeáveis.

Considera-se também que de acordo com as taxas de transferência de massa, a solução pode ser direcionada à região de efeitos viscosos, tal como segue na Figura 2.7 – caminho C, não havendo a separação líquido-líquido decorrida dos caminhos cinéticos discutidos até o momento. A membrana formada obtida a partir deste caminho é densa, com aplicação em separação de gases, por exemplo. A produção de membrana por evaporação controlada de solvente pode ser traduzida por este mecanismo. Entretanto, este caminho de precipitação também pode representar a metodologia de imersão/precipitação, com o fluxo de entrada de não solvente inferior ao fluxo de saída de solvente.

Em relação ao caminho cinético D da Figura 2.7, é possível que a relação entre as taxas de transferência de massa do solvente e não solvente implique o deslocamento



da composição da solução para o trecho da binodal situado abaixo do ponto crítico. Nesta região ocorrerá a nucleação e o crescimento da fase concentrada em polímero, não havendo a formação de uma membrana, mas de um látex polimérico. Contrariamente ao caminho C, este mecanismo de precipitação é resultante de uma taxa de entrada de não solvente no filme superior à taxa de saída de solvente do mesmo.

Dentre as diversas técnicas empregadas na síntese de membranas densas que permitem a obtenção de um material com fluxo mais elevado, destaca-se o procedimento de inversão de fase. Tal fato deve-se à presença de uma pele densa, que confere a seletividade da membrana à espécie de interesse, de baixa espessura, além do suporte poroso com elevada permeabilidade capaz de prover resistência mecânica à mesma (BAKER, 2004).

Na técnica de inversão de fase ocorre a separação em duas fases a partir da precipitação de uma solução polimérica líquida, preparada a partir da dissolução de um polímero em um solvente adequado. Ocorre então o espalhamento da solução, formando-se um filme com espessura entre 20–200  $\mu\text{m}$  (HABERT *et al.*, 2006). A desestabilização da solução obtida pela indução de um estado de supersaturação pode ser iniciada com a adição de um componente, de um não-solvente ou pela variação de temperatura, tal como demonstrado na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Mecanismos de inversão de fase. Adaptado de Baker (2004).

<b>Técnica</b>	<b>Processo</b>
Precipitação com água (processo Loeb-Sourirajan)	A solução polimérica é imersa em uma banho contendo não-solvente (comumente a água), onde a absorção deste e a perda de solvente na solução promovem uma rápida precipitação a partir da superfície.
Absorção de vapor de água	A solução polimérica é colocada em contato com uma atmosfera úmida e a precipitação do filme decorre da absorção de água pela solução.
Resfriamento	Ocorre o resfriamento de uma solução polimérica inicialmente com uma temperatura elevada, havendo a precipitação do filme.
Evaporação de solvente	A evaporação de um dos solventes (mais volátil) de uma solução polimérica contendo uma mistura de solventes possibilita a ocorrência da precipitação do filme.

A solução polimérica, ao se tornar termodinamicamente instável, tende a se separar em ao menos duas fases líquidas, onde uma fase, rica no polímero e que originará a matriz da membrana, encontra-se no estado sólido, e a fase líquida, com baixa concentração do polímero, possibilitará a formação da estrutura porosa adjacente. O aumento da viscosidade da solução é proporcional ao incremento da concentração do

polímero na fase rica no mesmo. A formação da membrana a partir deste mecanismo pode ser representada pelo caminho cinético C do diagrama ternário de fases, representado na Figura 2.7.

Na Figura 2.8 (A) é possível observar os fluxos de solvente e não solvente que permitem a formação de membranas planas, pela técnica de espalhamento da solução polimérica em uma placa e posterior imersão em um banho de precipitação. Na Figura 2.8 (B) verifica-se que no mecanismo de produção de fibras ocas (B), onde há o fluxo contrário de solvente e não solvente em suas interfaces externa e interna, sendo o segundo proveniente do banho de precipitação, além do líquido interno, responsável pela manutenção da estrutura oca da fibra.

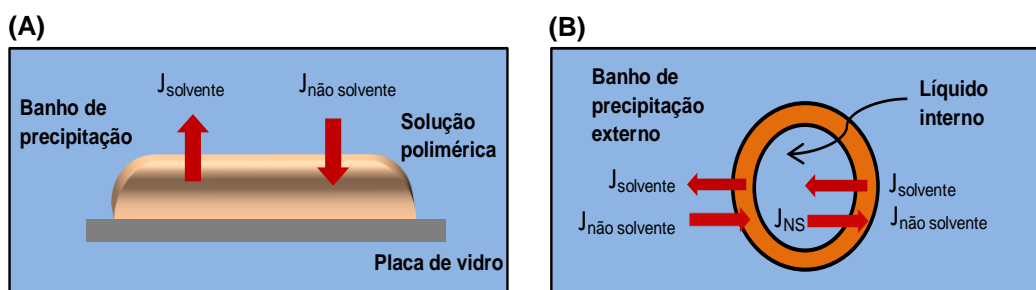


Figura 2.8 – Formação de membranas plana (A) e fibra oca (B), a partir do uso de banho de precipitação.

Alguns parâmetros são importantes no que diz respeito à obtenção de membranas através da técnica de inversão de fase com imersão em banho de precipitação (BAKER, 2004), tais como:

- Escolha do polímero: o mesmo deve ser mecanicamente resistente, mas não um termoplástico quebradiço com uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) 50°C maior que a temperatura de operação do sistema de separação. Caso o polímero seja cristalino ou com características vítreas (rígido), a membrana resultante poderá sofrer danos em manuseios posteriores. É interessante que o material seja solúvel em solvente miscível em água, considerando que a mesma é empregada na maioria dos banhos de precipitação.
- Escolha do solvente: solventes apróticos dissolvem diversos tipos de polímeros e soluções constituídas a partir destes solventes precipitam rapidamente quando imersas em água, por exemplo, originando membranas anisotrópicas com considerável substrato poroso. O aumento da concentração do polímero na solução também influencia a morfologia da membrana obtida. Soluções mais

concentradas resultam em membranas com menor porosidade e consequentemente com menores fluxos. Como exemplo, as membranas para separação de gases podem ser obtidas com soluções cujas concentrações situam-se em torno de 25% (m/m) em polímero.

- Meio de precipitação: a água é empregada em grande parte dos banhos de precipitação. Há também relatos na literatura em relação ao uso de solventes orgânicos. Todavia, como a precipitação na presença dos mesmos é em geral mais lenta em relação ao emprego de água, as membranas resultantes são usualmente mais densas, menos anisotrópicas e consequentemente propiciam menores fluxos, comparadas às obtidas por precipitação em banho aquoso. Em relação à água, o controle de sua temperatura em plantas industriais é efetuado de modo a obter-se a morfologia desejada. Banhos de precipitação com temperaturas mais baixas produzem membranas com menor fluxo e com menor porosidade.
- Modificadores da solução polimérica: há alteração nas propriedades das membranas sintetizadas pela adição de modificadores, em pequena quantidade, à solução polimérica. A adição de solventes com baixa solubilidade como a acetona ou tetrahidrofurano, por exemplo, promove a formação de membranas mais densas. Já a adição de sais, como o cloreto de zinco ou de lítio, propicia a formação de membranas com poros maiores, assim como ocorre com o uso de aditivos poliméricos, tais como polietileno glicol ou polivinil pirrolidona. É válido ressaltar que mesmo após a precipitação e lavagem das membranas, uma pequena fração dos sais, quando estes são utilizados como modificadores, remanesce no produto final, tornando o material mais hidrofílico.

#### **2.4 – Separação oxigênio/nitrogênio**

Conforme discutido previamente, a separação do ar atmosférico para produção de oxigênio via fracionamento por membranas é de grande valia para diversas aplicações com a premissa de um menor custo de implantação e operação do sistema de separação.

A partir da Eq. 2.8, observa-se que a seletividade ideal de uma membrana para o componente A, por exemplo, o oxigênio, frente ao componente B, como o nitrogênio, pode ser expressa pela razão entre as permeabilidades de ambos.

A solubilidade relativa, propriedade relacionada à sorção, é determinada pela condensabilidade de ambos os componentes, no caso de membranas poliméricas simples (sem grupos na matriz polimérica que tenham maior afinidade por uma das espécies). A temperatura crítica é um indicativo adequado para a representação desta propriedade, sendo este parâmetro mais elevado para o oxigênio ( $T_c = 154 \text{ K}$ ) em relação ao nitrogênio ( $T_c = 126 \text{ K}$ ), tornando o primeiro mais condensável e conseqüentemente mais permeável na maioria das membranas. Todavia, a diferença entre as solubilidades, considerando apenas o efeito dos componentes, não é suficiente para promover uma separação substancial entre oxigênio e nitrogênio com membranas poliméricas comerciais. Conforme mencionado anteriormente, membranas poliméricas elastoméricas não são comumente empregadas em separações de gases. Apenas quando se deseja fracionar uma mistura contendo gás + vapor torna-se interessante o emprego deste material, pois o último componente apresenta solubilidade consideravelmente superior frente ao primeiro.

A utilização de polímeros vítreos para o fracionamento de gases é mais relevante visto que a mobilidade segmental das cadeias poliméricas é menor, possibilitando a ocorrência de uma difusão mais seletiva das espécies da mistura, de acordo com as dimensões de ambos. Considerando a separação entre o oxigênio (diâmetro cinético =  $3,46 \text{ \AA}$ ) e o nitrogênio (diâmetro cinético =  $3,64 \text{ \AA}$ ), conclui-se que a primeira espécie permeará preferencialmente através da membrana. Entretanto, mesmo com membranas constituídas por polímeros vítreos, a difusão seletiva também não propiciaria uma seletividade elevada visto que os dois gases apresentam dimensões semelhantes.

Neste contexto, torna-se fundamental o desenvolvimento de novos materiais atrelados a uma tecnologia cujas vantagens já estão fundamentadas, tal como a separação de gases através de processos com membranas.

Considerando o foco desta Tese na separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , nos tópicos seguintes, primeiramente serão apontadas opções comerciais com membranas na área de enriquecimento de ar em oxigênio, com respectivo desempenho na separação, além de materiais para separação  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  que será abordada neste trabalho. Ademais, a partir de uma revisão na literatura, serão relatados trabalhos envolvendo o emprego de membranas de matriz mista utilizadas no fracionamento de misturas gasosas e em particular, com o uso do material MOF.

## 2.5 – Membranas comerciais para separação de gases

Sobre as separações de misturas gasosas com mercado estabelecido para processos com membranas, quatro se destacam como mostrado na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Maiores aplicações comerciais de processos de separação com membranas. Adaptado de GALIZIA *et al.* (2017).

Aplicação	Separação	Polímero da camada seletiva	Mercado aproximado (\$10 <sup>6</sup> /ano)
Recuperação de hidrogênio	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /CO	Polissulfonas, poliimidas	200
Produção de nitrogênio	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Poliimidas, polissulfonas, óxido de poli(fenileno), policarbonatos substituídos	800
Tratamento do gás natural	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S/CH <sub>4</sub> , He/CH <sub>4</sub>	Acetatos de celulose, poliimidas	300
Recuperação de vapores orgânicos	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Ar, C <sub>3</sub> <sup>+</sup> /CH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> , gasolina/ar	Silicone	100

O mercado se expandiu nos últimos 25 anos e atualmente o valor das vendas de unidades com membranas está próximo a US\$1,5 bilhões/ano, ou seja, a comercialização de unidades para outras separações que não estão discriminadas na Tabela 2.2, incluindo a de oxigênio a partir do ar atmosférico, representam apenas 7%. Este fato mostra a necessidade de se desenvolver materiais mais seletivos que possam promover o aumento da participação da separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para produção de oxigênio no mercado de fracionamento de gases. Como exemplo, a polissulfona que é utilizada em diversos módulos de unidades comerciais possui uma permeabilidade ao oxigênio de 1,5 Barrer e seletividade O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> igual a 5,8 (ALQAHEEM *et al.*, 2017).

Dentre as primeiras membranas comerciais utilizadas para separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a empresa UOP desenvolveu a SPIRAGAS, sendo esta constituída por um suporte poroso de polissulfona recoberto por um filme de silicone, capaz de produzir uma corrente com até 30% mol/mol de O<sub>2</sub> (MATSUURA, 1993). A membrana de polimetilpenteno (TPX) foi produzida pela GENERON, possibilitando a geração de uma corrente com 35% mol/mol de oxigênio (MCREYNOLDS, 1986).

Em relação aos materiais utilizados atualmente para enriquecimento de ar em oxigênio, a GENERON comercializa a membrana de policarbonato de tetrabromo para aplicações que exijam pureza de até 38,5% mol/mol de oxigênio. A membrana de polissulfona PRISM<sup>®</sup>, produzida pela Air Products, pode incrementar a concentração de

O<sub>2</sub> em até 50% mol/mol. A Air Liquide também possui em seu portfólio uma membrana para enriquecimento de ar constituída de poliimida (MEDAL™), com capacidade de gerar uma corrente com até 40% mol/mol de oxigênio. Uma empresa de destaque no mercado de membranas para a separação de gases é a MTR (*Membrane Technology & Research*) que em parceria com a UBE desenvolveu um módulo de membranas de poliimida com possibilidade de fornecer uma corrente com até 28% mol/mol de O<sub>2</sub>, por exemplo, podendo ser empregada em processos de combustão, com teores menores que 27%, cuja temperatura de chama é compatível com materiais de fornos (LIN *et al.*, 2013). Outra membrana comercializada para enriquecimento de ar é a de polióxido de fenileno, produzida pela PARKER, que pode disponibilizar oxigênio com teor máximo de 40% mol/mol (PEINEMANN, 2006, LI *et al.*, 2016).

Ainda que para produção de correntes com menor teor de oxigênio a separação com membranas comerciais apresente menor custo de operação frente aos processos de destilação e adsorção (ALQAHEEM *et al.*, 2017), não há competitividade com os mesmos quando há necessidade de se prover correntes com elevada concentração de O<sub>2</sub>. Por este motivo, o desenvolvimento de novos materiais como potencial para suplantar esta limitação, como as membranas de matriz mista, é de suma importância para expansão do mercado para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Em relação à separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, que também será abordada nesta Tese, na Tabela 2.3 podem ser visualizados os processos na área de refino, onde os processos com membranas podem ser utilizados em diferentes aplicações, além das vantagens do uso em relação às tecnologias convencionais.

Tabela 2.3 – Processos para separação de gases no refino e vantagens do uso de membranas (ALQAHEEM *et al.*, 2017).

Processo	Separação	Aplicação	Tecnologias convencionais	Vantagens	Polímero da camada seletiva
Captura de CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Remoção de CO <sub>2</sub> do gás natural, tratamento de gases exaustos	Lavagem com amina; Absorção com água, carbonato de potássio e metanol; PSA; criogenia	Possibilidade de separação do CO <sub>2</sub> em correntes contendo H <sub>2</sub> S e H <sub>2</sub> O; operação contínua por mais de 5 anos; baixo custo de operação em correntes com [CO <sub>2</sub> ] < 10% mol/mol	Triacetato de celulose (Cynara) Acetato de celulose (UOP) Poliimida (UBE) Polaris (MTR)

A membrana produzida pela Cynara pode reduzir o teor de dióxido de carbono, no tratamento de gás exausto, de 80 a até 10% mol/mol na corrente do permeado. Sobre a membrana Polaris da MTR, a recuperação de dióxido de gás de purga proveniente de unidades de reforma a vapor pode promover um aumento da concentração de CO<sub>2</sub> de 20 a até 80% mol/mol. Com a membrana da UOP foi reportada uma redução de concentração de CO<sub>2</sub> de 6,5 para 2,5% mol/mol (ALQAHEEM *et al.*, 2017).

Para a separação de CO<sub>2</sub>, como observado a partir das membranas comerciais existentes, é possível obter correntes com elevada pureza neste componente. Contudo, para remoção ou concentração de dióxido de carbono em níveis próximos a 0 ou 100%, respectivamente, ainda há a necessidade de desenvolvimento de novos materiais.

## **2.6 – Membranas de matriz mista para separação de misturas gasosas**

Estudos envolvendo membranas de matriz mista apontam a existência de um elevado potencial para separação individual de componentes gasosos presentes em misturas (MURALI *et al.*, 2013). Estas membranas são tipicamente constituídas por componentes orgânicos, tais como os polímeros, e partículas inorgânicas, por exemplo, peneiras moleculares de carbono, zeólitas, nanopartículas em geral ou polímeros condutores. Membranas de matriz mista agregam tanto as propriedades do material orgânico quanto do inorgânico, podendo apresentar elevada seletividade, permeabilidade ou ambas as propriedades em relação às membranas poliméricas comerciais. Há diversos trabalhos na literatura abordando o uso de sílica e zeólita.

ZORNOZA *et al.* (2011) sintetizaram e caracterizaram membranas de matriz mista a partir dos polímeros polissulfona Udel<sup>®</sup> e poliimida Matrimid<sup>®</sup>, empregando como material inorgânico esferas ocas de sílica. As membranas foram avaliadas para separação de diversos pares de componentes gasosos, tais como H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, com frações molares de 0,5 para os componentes de cada par. Uma das justificativas para o emprego de partículas no formato esférico é a menor aglomeração do material, com maior dispersão e interação com o polímero considerando dois aspectos: (i) esta forma limita o contato entre as partículas e (ii) a menor relação área externa/volume para dimensões na escala micro em relação à de partículas estudadas em outros trabalhos reportados com diferentes geometrias. Visto que as moléculas da mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> apresentam semelhança apreciável do ponto de vista de sorção e difusão, o incremento na seletividade foi mais modesto em relação às demais misturas avaliadas,

obtendo-se um valor de 8,5 e permeabilidade de 2,8 Barrer para o oxigênio a 35 °C e 3 bar, com a matriz polimérica constituída pelo polímero poliimida ( $P_{O_2} = 5,5$  Barrer e seletividade  $O_2/N_2 = 5,5$  para polímero puro). Estes resultados foram obtidos para uma membrana com concentração de 8% m/m da partícula em relação ao polímero, visto que para cargas maiores poderia haver a formação de canais capazes de conectar os vazios existentes entre as partículas, reduzindo a seletividade da membrana mista, com valores próximos ao do polímero puro.

O emprego de sílica em membranas de matriz mista de polissulfona também foi avaliado por WAHAB *et al.* (2012), porém na forma coloidal (Aerosil® R106). Segundo os autores, a geometria da membrana sintetizada apresentou-se como um desafio para os autores, pois o objetivo era a produção de fibras ocas assimétricas com camada seletiva ultrafina, sem defeitos e com carga inorgânica incorporada. Para a mistura  $CO_2/CH_4$  observou-se o aumento na seletividade de 12-16% em relação ao polímero puro. Tal fato foi justificado pela interação existente entre o dióxido de carbono, com seu elevado momento quadrupolar, e o grupo polar hidroxila presente na superfície da sílica, favorecendo a sorção do gás na membrana. Entretanto este efeito não foi observado para a mistura  $O_2/N_2$  e a seletividade da membrana com concentração de 0,1% m/m de sílica, onde não se verificou aglomeração de partículas, foi ligeiramente menor (6,35) em relação ao polímero puro (6,53), com permeabilidade de 15,83 GPU para o oxigênio. As análises foram realizadas a 25°C e com variação de pressão de 5 bar entre a alimentação e o permeado.

Outro trabalho envolvendo o uso de sílica na separação de interesse foi desenvolvido por LUA *et al.* (2013), com o emprego de membranas de matriz mista constituídas de poliimida, além da derivação do material compósito através da carbonização. Neste trabalho, tanto a poliimida como a sílica foram obtidas pela técnica sol-gel, previamente à síntese da membrana compósita precursora. De acordo com os autores, este método proporcionaria melhor dispersão das partículas inorgânicas na matriz polimérica e conseqüentemente uma estrutura porosa com melhor distribuição destas partículas para a membrana de carbono resultante. Foi observada, através de micrografias da membrana, uma compatibilidade apreciável entre a fase inorgânica e o polímero, dado a não existência de vazios presentes na interface partícula-polímero, confirmando a eficiência da técnica sol-gel para tal fim, segundo os autores.



Em relação à separação  $O_2/N_2$ , a membrana de matriz mista sintetizada com 7,2% m/m de sílica em poliimida obteve o melhor desempenho neste fracionamento. Foi obtida uma seletividade de 11,33 e uma permeabilidade de 0,34 Barrer para o oxigênio. Todavia, foi destacado no artigo que tal resultado para o par permeabilidade *versus* seletividade não suplantou o limite sugerido por Robeson (2008). Entretanto, as membranas derivadas de carbono, em diferentes concentrações de sílica, ultrapassaram tal limite. O desempenho mais relevante foi obtido a partir de uma membrana com 11% m/m de sílica dispersa na matriz, com uma seletividade de 7,09 e permeabilidade do oxigênio igual a 1772,1 Barrer. Para a membrana de carbono, sem partícula, obteve-se uma seletividade igual a 2,77, com permeabilidade ao oxigênio de 189,4 Barrer. A partir dos resultados citados, observa-se que o aumento da permeabilidade se deve à natureza porosa do material após a carbonização, com o respectivo impacto na seletividade da membrana, sendo o incremento menor neste parâmetro em relação à comparação MMM/poliimida sem carbonização. As condições de operação dos testes de permeação foram a pressão de alimentação situando-se na faixa de 1 e 4 bar para a membrana polimérica e de carbono, respectivamente, e à temperatura ambiente.

Conforme discutido anteriormente, para estabelecer uma relação entre os resultados obtidos em laboratório e em escala industrial, é de suma importância que as permeações sejam realizadas com misturas gasosas. Os autores deste estudo compararam a seletividade determinada a partir dos gases puros e da mistura  $O_2/N_2$ . As diferenças observadas normalmente são atribuídas a uma possível competição na sorção entre os componentes, efeito de polarização de concentração, assim como comportamento não ideal dos gases na mistura. Contudo, não houve variação considerável entre os dados obtidos, devido às semelhanças nas propriedades físico-químicas de ambos os gases.

Membranas com permeabilidades elevadas para oxigênio também foram obtidas por OGBOLE *et al.* (2017) com a estrutura constituída pela sílica Aerosil® R202 (pré-tratada com óleo de silicone para conferir hidrofobicidade) e PDMS. Conforme descrito no trabalho, a superfície modificada da partícula promoveu o enfraquecimento das ligações ( $SiO_2-SiO_2$ ) e o fortalecimento das interações sílica-polímero. A dispersão favorecida da sílica na matriz polimérica foi confirmada a partir de micrografias. Sobre o desempenho na separação  $O_2/N_2$ , os resultados mais promissores foram atingidos com a membrana compósita contendo 10% m/m de sílica, obtendo-se uma permeabilidade

igual a 640 Barrer (590 Barrer para polímero puro) e seletividade ao oxigênio de 3,46 (2,43 para polímero puro) a 2 bar e temperatura ambiente.

Em relação aos trabalhos mais recentes (IDRIS *et al.*, 2019, NAJI *et al.*, 2018, VENNA *et al.*, 2018, KAWAKAMI *et al.* 2017), observa-se que ainda há estudos para desenvolvimento de membranas compósitas com sílica, porém com foco na separação de dióxido de carbono.

No que tange ao emprego de zeólita em membranas de matriz mista para o fracionamento da mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, WANG *et al.* (2002) avaliaram o uso de nanopartículas de zeólita A dispersas em matriz de polissulfona. Em virtude da estrutura microporosa destes aluminossilicatos cristalinos, com poros uniformes e de dimensões bem definidas, este material seria capaz de promover a separação dos gases através do conceito de peneira molecular. A metodologia desenvolvida para a síntese das nanopartículas neste estudo diferiu do procedimento comumente empregado para remoção de material orgânico no interior dos poros (VANKELECOM *et al.*, 2000). WANG *et al.* (2000) desenvolveram uma técnica onde uma matriz polimérica é empregada como uma barreira temporária durante a calcinação de modo a prevenir a agregação das partículas. A metodologia em questão foi abordada neste trabalho.

A partir de diferentes concentrações de zeólita na membrana compósita, foi observada uma influência significativa na uniformidade do material sintetizado. Membranas com até 25% m/m em porcentagem mássica de zeólita em sua composição apresentaram-se como homogêneas no que se refere à dispersão das partículas, de acordo com as micrografias obtidas. Observou-se também a ausência de vazios existentes entre a partícula e a matriz polimérica. Todavia, para concentrações de zeólita maiores que 30% m/m, verificou-se uma separação de fases na membrana, não sendo presenciada uma uniformidade na distribuição de partículas no compósito. Segundo os autores, na etapa de secagem da membrana para remoção de solvente remanescente, há uma tensão capaz de promover o encolhimento da matriz polimérica. Concentrações elevadas de nanocristais de zeólita também podem gerar tensão significativa, em decorrência da rigidez das cadeias da polissulfona, o que contribui para o fenômeno de segregação de fases citado, além da formação de aglomerados de partículas. Os resultados mais promissores foram obtidos com uma membrana de matriz mista contendo 25% m/m de material inorgânico disperso no polímero, havendo um

incremento na seletividade O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 5,9 para 7,7 e na permeabilidade do oxigênio de 1,3 para 1,8 Barrer, em relação ao polímero puro. As avaliações de permeação foram realizadas com ar atmosférico a 1 atm e hélio na mesma pressão como gás de arraste, em temperatura ambiente.

GORGOJO *et al.* (2012) também estudaram a influência da zeólita nas propriedades de separação da mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em membranas de matriz mista. A partícula empregada na síntese da membrana foi a zeólita esfoliada Nu-6 (2), devido às seguintes características: tamanho de poro reduzido, natureza química e elevada área específica, em torno de 300 m<sup>2</sup>/g. O polímero utilizado foi uma copoliimida.

Uma abordagem para melhorar o contato entre a partícula e o polímero foi adotada no estudo de GORGOJO *et al.* (2012), onde houve a introdução de grupos carboxílicos na poliimida de modo a haver formação de ligações de hidrogênio entre o polímero e os grupos hidroxila presentes na zeólita. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão apontaram contato favorável entre as partículas de zeólita e a matriz polimérica. Os espectros de FTIR confirmaram a presença das ligações de hidrogênio existentes entre os grupos carboxílicos inseridos na cadeia polimérica e o grupo Si-OH da zeólita. Como os poros da zeólita Nu-6 (2) possuem dimensões de 3,2 Å, menores que as encontradas tanto para o oxigênio quanto para o nitrogênio, não houve resultados promissores para a seletividade das membranas nanocompósitas sintetizadas. Tal fato deve-se a inexistência do efeito de peneira molecular para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. O efeito de peneira molecular mostrou-se presente apenas para a segregação da mistura H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, visto que as dimensões dos poros da zeólita ( $d_{zeólita} = 3,2 \text{ \AA}$ ) situam-se entre os diâmetros cinéticos das moléculas em questão ( $d_{H_2} = 2,9 \text{ \AA}$  e  $d_{CH_4} = 3,8 \text{ \AA}$ ).

AFARANI *et al.* (2018) avaliaram a influência dos parâmetros concentração de zeólita (0-24% m/m), temperatura de operação (25-45°C) e pressão (1-10 bar). As zeólitas utilizadas foram a 3A e a ZSM-5, com a matriz polimérica sendo constituída de poliuretano (PU). Foi utilizada a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM – *Response Surface Methodology*) a partir de dados experimentais obtidos de modo a otimizar a performance da membrana mista nas separações CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. A partir da metodologia utilizada, revelou-se que o teor de zeólita na membrana é o parâmetro que possui maior influência na separação. O desempenho mais promissor

para o membrana PU-zeólita 3A (18% m/m) foi uma seletividade O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> igual a 2,5 e uma permeabilidade ao oxigênio de 15,7 Barrer, nas condições de operação de 30°C e 8 bar. Para os demais gases com esta membrana, foram obtidas permeabilidades de 138,4 (CO<sub>2</sub>) e 22,9 Barrer (CH<sub>4</sub>), além de seletividades iguais a 5,8 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) e 22,5 (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Já para o material PU-zeólita ZSM-5 (15,6% m/m), as permeabilidades determinadas foram iguais a 164,7 (CO<sub>2</sub>), 21,2 (CH<sub>4</sub>), 21,5 (O<sub>2</sub>) e 8,1 Barrer (N<sub>2</sub>), com seletividades de 7,8, 20,6 e 2,7 referentes aos pares CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, respectivamente, obtidas à 30°C e 4 bar. Foi ressaltado também que os desvios calculados entre valores preditos e experimentais, para ambas as membranas, foram menores que 10%, o que validaria o modelo obtido.

Assim como verificado em trabalhos envolvendo o uso de sílica em membranas mistas, foi observado também que em estudos mais recentes contemplando zeólitas, o foco tem sido a separação de CO<sub>2</sub> (LUNA *et al.*, 2018, KHAN *et al.*, 2018, ASGHARI *et al.*, 2018, LEO *et al.*, 2018, TOKAY *et al.*, 2018, TEZEL *et al.*, 2019).

De acordo com trabalhos na literatura acerca de separação de gases, é possível constatar que não apenas as propriedades de separação do material inorgânico são importantes para um fracionamento adequado, mas também a interação deste substrato com o polímero na membrana de matriz mista. A interação limitada entre partículas inorgânicas e polímeros é intrínseca à natureza dos materiais. Desta forma, modificações na superfície do MOF ou do polímero em geral são necessárias para aumentar esta interação. Comparados com sílica ou zeólitas, os ligantes orgânicos presentes na estrutura dos MOFs permitem uma interação potencialmente maior com os polímeros, reduzindo assim os defeitos não seletivos na interface partícula-matriz polimérica. Esta classe de materiais, empregada na presente Tese, será discutida a seguir.

## **2.7 – Propriedades das partículas *metal-organic framework* (MOF)**

Os MOFs são materiais que possuem estruturas cristalinas supramoleculares bem definidas, formadas através da coordenação entre íons metálicos e ligantes orgânicos. Em geral, os poros da estrutura destes materiais são ocupados por moléculas de ligantes orgânicos que não reagiram durante sua síntese. Por este motivo, o processo de ativação do material, que se baseia na remoção das moléculas citadas no interior dos poros, é efetuado através da substituição dos ligantes por moléculas de solvente

orgânico. Posteriormente, é realizada uma filtração, onde o material retido não apresenta mais em sua estrutura porosa as moléculas do ligante não reagidas. Então, as partículas de MOF são submetidas a um tratamento térmico para remoção do solvente remanescente (COSTA, 2010).

Especificamente para adsorção de gases, o emprego de MOFs tem sido estudado extensivamente devido a três fatores fundamentais (PEREZ *et al.*, 2009):

- Estes materiais apresentam elevada área superficial, por exemplo, o MOF-5 com área de 3.000 m<sup>2</sup>/g, e com o controle de porosidade adequado, tornam-se potenciais candidatos para armazenamento de gases;
- De acordo com o gás de interesse, é possível escolher um metal para constituir a estrutura do MOF de modo a prover elevada afinidade entre ambos os componentes;
- MOFs possuem elevada flexibilidade no que se refere à composição química, o que permite a adição de grupos funcionais que podem alterar o tamanho do poro e/ou as propriedades químicas do material.

Em virtude das propriedades distintas que os MOFs apresentam e dos resultados promissores obtidos na área de adsorção de gases (LI *et al.*, 2007, COSTA, 2010, LIU *et al.*, 2012, RIBEIRO, 2014, LIU *et al.*, 2018, YOO *et al.*, 2018), estas partículas tem sido utilizadas na síntese de membranas compósitas como foco na separação de gases, tal como pode ser verificado no tópico a seguir.

## **2.8 – Emprego de MOF na síntese de membranas de matriz mista para separação de gases**

As partículas MOF apresentam-se como uma promissora classe de materiais empregados em membranas de matriz mista para separação de gases (MURALI *et al.*, 2013, RIBEIRO *et al.*, 2015, FERREIRA *et al.*, 2015, CORONAS *et al.*, 2018, KHAN *et al.*, 2019, ATTFIELD *et al.*, 2019, KAPTEIJN, *et al.*, 2019).

O emprego de MOFs em membranas de matriz mista apresenta vantagens adicionais em relação aos outros materiais microporosos nanoestruturados devido aos seguintes fatores:

- O controle da interação na interface MOF–polímero é facilitado uma vez que os ligantes orgânicos presentes na estrutura do mesmo possuem maior afinidade com a matriz polimérica em relação às outras partículas inorgânicas. Esta compatibilidade reduz a formação de vazios existentes na interface partícula-polímero, sendo esta reportada com a maior limitação existente entre as membranas de matriz mista;
- Dimensões, formas e funcionalidades químicas de suas cavidades podem ser adaptadas através da escolha de ligantes apropriados na síntese ou através de uma funcionalização pós-síntese.
- Possibilidade de seleção de metais que apresentam afinidade com o gás de interesse, favorecendo a permeação do mesmo através da membrana.

Em comparação com outras partículas inorgânicas, deve-se ressaltar que os MOFs usualmente apresentam maior volume de poros e menor densidade que as zeólitas, por exemplo. Esta característica corresponde ao fato de que para uma dada massa do MOF, as propriedades da membrana são alteradas mais significativamente em relação à adição de outros materiais na matriz.

Outro aspecto importante a ser destacado quanto às propriedades do MOF é a resistência a elevadas temperaturas, sendo esta uma propriedade crítica visto que o mesmo pode ser submetido a aquecimento para remoção do solvente da solução polimérica, que preencherá os poros durante a síntese das membranas de matriz mista. A requisição destas temperaturas deve-se à forte interação existente entre o MOF e determinados solventes. HUANG *et al.* (2003) observaram que nanopartículas de MOF-5 poderiam reter água em temperaturas de até 162°C, moléculas de etanol seriam desorvidas em 192°C, assim como outros solventes orgânicos, tais como xileno e tolueno, cujas temperaturas de desorção situavam-se acima de suas respectivas temperaturas de ebulição.

O primeiro estudo publicado acerca da síntese de membranas de matriz mista com MOF em sua estrutura para separação de gases foi realizado por YEHIA *et al.* (2004). O polímero empregado foi o PAET (poli(3-acetoxietiltiofeno)) e o cobre (II) bifênil dicarboxilato-trietilenodiamina caracterizou a partícula do compósito. Para concentrações de MOF na faixa entre 20 e 30% m/m, constatou-se o aumento da seletividade em relação ao metano frente ao dióxido de carbono. Segundo os autores, a

presença do MOF na membrana acarretou acréscimo da hidrofobicidade da mesma e possivelmente propiciou a adsorção preferencial do hidrocarboneto no MOF de cobre. É válido ressaltar que o interesse na avaliação de MOFs em membranas de matriz mista para fracionamento de misturas gasosas tem crescido substancialmente dado o elevado número de trabalhos divulgados. Em virtude das vantagens discutidas anteriormente referentes ao uso desta classe de partículas, há uma expectativa de que membranas de matriz mista com MOFs tenham potencial para ultrapassar o limite sugerido por Robeson (2008) em relação ao par permeabilidade *versus* seletividade na separação de misturas gasosas, o que promoveria o interesse em aplicações comerciais para separação de gases.

Diversos trabalhos na literatura também citam a influência de parâmetros no desempenho das membranas de matriz mista com MOFs dispersos em suas matrizes para separação de gases, tais como:

- Concentração do MOF na matriz polimérica;
- Efeito do metal presente na estrutura do MOF na adsorção seletiva dos gases;
- Síntese da membrana;
- Geometria dos compósitos.

O efeito da concentração dos MOFs nas membranas de matriz mista é um parâmetro que influencia diretamente o desempenho no fracionamento de misturas gasosas. Para diferentes pares MOF–polímero, a concentração da partícula pode ser otimizada em função do par permeabilidade *versus* seletividade da membrana compósita, tal como ilustrado na Figura 2.9:

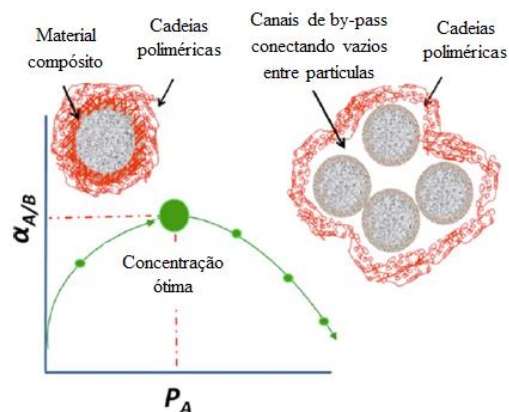


Figura 2.9 – Seletividade *versus* permeabilidade de uma membrana de matriz mista em função da concentração de MOF. Adaptado de ZORNOZA *et al.* (2013).

Para concentrações baixas de MOF, não há alteração significativa nas propriedades de transporte da membrana, embora haja aumento tanto na rigidez quanto na resistência mecânica do compósito. Estes efeitos podem ser observados através da avaliação do material por técnicas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*). A partir de uma determinada concentração, o impacto da boa dispersão da partícula e a elevada interação com as cadeias do polímero (interface compósita) resultam em um desempenho ótimo para a separação com membrana. No entanto, concentrações elevadas do material híbrido limitam o envolvimento completo das partículas pelas cadeias do polímero, o que pode acarretar uma aglomeração das mesmas, com conseqüente redução da dispersão do MOF na matriz. O efeito desta aglomeração pode implicar a formação indesejável de canais que favorecem o aumento da permeabilidade dos componentes, porém com redução da seletividade ao gás de interesse. O aumento da permeabilidade também pode ser relacionado à ruptura do empacotamento das cadeias do polímero devido à presença das partículas, implicando um aumento do volume livre na fração orgânica da membrana de matriz mista (ZORNOZA *et al.*, 2013).

BASU *et al.* (2011), por exemplo, avaliaram o MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , com o ligante orgânico sendo o benzeno-1,3,5-tricarboxilato, em membranas de matriz mista cuja matriz polimérica do filme denso constituiu-se da poliimida Matrimid<sup>®</sup>9725 (poliimida de dianidrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico e diamino-fenilidano). Em relação à mistura gasosa  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , com razão molar igual a 35/65, houve incremento de 196% na permeabilidade do  $\text{CO}_2$  e 15% de aumento na seletividade real com 30% m/m do MOF. As condições de avaliação foram 5 bar e 35°C. Os MOFs MIL-53 (Al) e ZIF-8 também foram avaliados neste estudo e a elevação da concentração dos mesmos também favoreceu o aumento da seletividade ao dióxido de carbono. No que se refere ao  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , como o  $\text{CO}_2$  apresenta elevado momento quadrupolar, o que não se aplica ao  $\text{CH}_4$ , a interação e correspondente sorção na membrana é favorecida na presença de um ambiente polar como o MOF. Além disso, a presença de pequenas janelas triangulares com dimensões de 0,35 nm é capaz de promover a separação do gás de interesse, com diâmetro cinético igual a 0,33 nm, do metano, com diâmetro de 0,38 nm.

DUAN *et al.* (2014) avaliaram a influência da concentração do MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  em membrana de matriz mista nas separações dos pares  $\text{O}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . A matriz



polimérica foi constituída pela copoliimida ODPA-TMPDA, obtida a partir da reação entre o dianidrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA) e o 2,4,6-trimetil-1,3-fenilenodiamina (TMPDA). O MOF utilizado apresenta em sua estrutura como ligante orgânico o composto benzeno-1,3,5-tricarboxilato. Membranas com concentrações do material híbrido na faixa de 0 a 50% m/m foram sintetizadas e avaliadas. Os autores observaram que para concentrações de até 40% m/m de MOF na membrana, as permeabilidades do oxigênio e dióxido de carbono aumentaram, sem variação considerável na seletividade em relação ao polímero puro. Entretanto, o compósito com 50% m/m de MOF proporcionou súbito incremento na permeabilidade dos dois gases e um decréscimo acentuado na seletividade ideal, referente à permeação de gases puros na membrana, para os pares O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Segundo os autores, a justificativa para este efeito seria a existência de defeitos na interface MOF-polímero, em decorrência da elevada concentração de MOF que limitaria a interação entre os materiais.

Dentre as membranas sintetizadas com diferentes concentrações do MOF, o melhor desempenho foi obtido com a membrana contendo 40% m/m das partículas dispersas na matriz de poliimida, obtendo-se uma permeabilidade próxima a 54 Barrer (Permeabilidade do polímero puro = 9 Barrer) para o oxigênio e seletividade ideal de 5,2 para o par O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Seletividade do polímero puro = 5,1). O desempenho mais promissor apresentado no estudo foi para o fracionamento CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, onde houve aumento da permeabilidade do dióxido de carbono de 47,7 para 260,7 Barrer, com baixa alteração da seletividade de 29,26 para 27,75. Os resultados foram obtidos a 35°C e 2 bar.

Em membranas de matriz mista o comportamento do desempenho na separação com o aumento da concentração da partícula dependerá da natureza dos materiais envolvidos. Em geral, para polímeros vítreos o aumento da concentração de MOF promove estresse significativo devido à rigidez das cadeias, com tendência a aglomeração (CAR *et al.*, 2006). Todavia, independentemente da matriz polimérica, haverá uma concentração ótima a partir da qual a presença de aglomerados e respectivos caminhos preferenciais resultarão na redução da seletividade da membrana ao gás de interesse.

MOFs contendo diferentes metais de transição em sua estrutura foram avaliados em diversos estudos acerca da separação de gases através do emprego de membranas de

matriz mista. MOFs de Cu já foram empregados por YANG *et al.* (2007), BASU *et al.*, (2010) e estudos mais recentes indicam que trabalhos acerca destes materiais em membranas mistas estão com foco na separação de CO<sub>2</sub> (SHETE *et al.*, 2018, OZEN *et al.*, 2019, SABETGHADAM *et al.*, 2019).

Sobre o uso de MOFs contendo zircônio na estrutura, NIK *et al.* (2012) avaliaram estas partículas contendo zircônio na separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> através do emprego de membranas de matriz mista. Os materiais híbridos utilizados foram: UiO-66 (Zr-BDC), NH<sub>2</sub>-UiO-66 (Zr-ABDC), UiO-67 (Zr-BPDC), MOF-199 (Cu-BTC) e NH<sub>2</sub>-MOF-199, contendo a proporção de 25% do ligante ABDC e 75% do ligante BTC. As nomenclaturas dos ligantes correspondem a BDC como 1,4-benzenodicarboxilato, BTC sendo o benzeno-1,3,5-tricarboxilato, ABDC correspondendo ao 2-amino-1,4-benzeno dicarboxilato e o BPDC sendo a abreviação de bifenil-4,4'-dicarboxilato. O polímero constituinte da matriz da membrana foi a copoliimida 6FDA-ODA, obtida pela reação entre o dianidrido hexafluorisopropilideno (6FDA) e a diamina 4,4'-oxidianilina (ODA). O desempenho das membranas, no que se refere à capacidade de fracionamento da mistura, foi avaliado com uma corrente de alimentação contendo CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na proporção de 50/50 v/v, um compósito contendo 25% m/m de MOF, nas condições de 35°C e 10 bar.

Em relação às membranas sintetizadas com os diferentes MOFs, não houve decréscimo na seletividade comparado ao desempenho do polímero puro, o que sugere boa adesão na interface entre ambos os materiais. A maior seletividade para o fracionamento da mistura de interesse foi com a membrana constituída pelo NH<sub>2</sub>-MOF-199, com 25% do ligante contendo o grupo amino em sua estrutura. Com esta membrana houve aumento tanto na permeabilidade do CO<sub>2</sub> (82% maior em relação ao polímero puro), quanto na seletividade, cujo valor foi de  $59,6 \pm 4,8$  (35% maior em relação ao polímero puro). De acordo com os autores, este desempenho está relacionado à presença de proeminências no MOF e consequente aumento na rugosidade da superfície do cristal. Esta característica da superfície facilitaria o interligamento entre as cadeias do polímero e o MOF. A seletividade real da mistura também foi determinada, sendo encontrado um valor de  $52,4 \pm 2,5$ , ligeiramente menor que o dado ideal em virtude dos efeitos de plastificação discutidos anteriormente (POLLO, 2008).

Uma discussão também relevante deste trabalho refere-se ao desempenho das membranas contendo o MOF UiO-66-NH<sub>2</sub> no fracionamento da mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Na matriz contendo a partícula funcionalizada, o decréscimo da permeabilidade do CO<sub>2</sub> (em torno de 6%) e o acréscimo na seletividade (em torno de 17%) sugerem a formação de uma camada rígida de polímero na interface em decorrência do aumento da afinidade entre os materiais na presença do grupamento amino. Tal fato deve-se a existência das ligações de hidrogênio entre o grupo funcional amino e os grupos carboxílicos da cadeia polimérica.

Membranas de matriz mista contendo MOF com zinco em sua estrutura foram avaliadas por PEREZ *et al.* (2009). As membranas constituídas por nanocristais de MOF-5 (Zn-BDA), cujo ligante orgânico é o ácido-benzeno-1,4-dicarboxílico, dispersos em uma matriz polimérica formada pela poliimida Matrimid®5218 (5(6)-amino-1-(4'aminofenil)-1,3-trimetilindano), foram investigadas para separação de gases, incluindo a mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Uma das motivações para o emprego destas nanopartículas é a sua elevada área superficial (3.000 m<sup>2</sup>/g), além da estabilidade térmica (até 400°C). É interessante destacar que uma elevada resistência térmica permite o aquecimento pós-síntese das membranas mistas, de modo a remover o solvente remanescente nos poros das partículas. Além disso, uma elevada afinidade entre o solvente e o MOF pode exigir maiores temperaturas para o aquecimento em questão.

As avaliações de desempenho da membrana para o fracionamento O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foram realizadas a 35°C e 3,5 bar. Foi verificado um aumento considerável na permeabilidade de ambos os gases com o incremento na concentração do MOF na membrana mista, o que culminou na redução gradativa da seletividade para o par O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em relação ao copolímero puro. O melhor desempenho foi obtido com uma membrana compósita contendo 10% m/m do MOF em sua matriz, cujos resultados foram uma seletividade ideal de 3,32 (3,24 para polímero puro) e permeabilidade do oxigênio de 402 Barrer (211 Barrer para polímero puro). O aumento do volume livre entre as cadeias do polímero foi a justificativa sugerida pelos autores para o aumento da difusividade dos gases e consequentemente a permeabilidade dos mesmos.

Estudos publicados mais recentemente com MOFs contendo zinco dispersos em matrizes poliméricas tiveram também enfoque em separações de misturas gasosas com

dióxido de carbono (CASTRO-MUÑOZ *et al.*, 2019, OZEN *et al.*, 2019, AHMAD *et al.*, 2018, ZHANG *et al.*, 2018, GONG *et al.*, 2018).

Outro metal citado em trabalhos abordando o emprego de MOFs na síntese de membranas de matriz mista é o alumínio, sendo o MOF MIL-53 um dos materiais mais utilizados com este metal. A adsorção preferencial do MOF MIL-53 (Al) mostrou-se como alternativa promissora para uso deste material na captura de CO<sub>2</sub> em gases de combustão (BASU *et al.*, 2011, MESHKAT *et al.*, 2018) e na purificação de gás natural e biogás (FERREIRA *et al.*, 2015, DOROSTI *et al.*, 2015, MESHKAT *et al.*, 2018).

Nos trabalhos citados nesta revisão, foi possível verificar que nos últimos dez anos diferentes MOFs com distintos metais em suas estruturas estão sendo utilizados na síntese de membranas mistas para separações de gases. Ademais, a interação partícula-polímero, como esperado pela presença de ligantes orgânicos na rede do MOF, não se apresentou no geral como limitação no desempenho das membranas, diferentemente do observado com partículas inorgânicas. Outro fato que merece destaque é a avaliação da funcionalização dos MOFs de modo a incrementar a afinidade partícula-gás, além de melhorar a compatibilidade partícula-polímero. Sobre a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, não foi reportado nenhum estudo onde houvesse maximização do par permeabilidade *versus* seletividade.

Sobre os trabalhos mais recentes com os diferentes MOFs, a separação de CO<sub>2</sub> tem se apresentado como foco, o que é esperado dada a necessidade de se reduzir a emissão do mesmo em virtude das alterações climáticas causadas pelo efeito estufa e como discutido previamente, prover tecnologia menos intensiva em energia tal qual o processo com membranas.

Diferentes trabalhos da literatura envolvendo membranas de matriz mista sintetizadas com MOFs dispersos em suas matrizes abordaram a importância de tratamentos pós-síntese dos compósitos para maximizar o desempenho dos mesmos na separação de gases. Tratamentos térmicos com foco na remoção de moléculas adsorvidas no interior dos poros de MOFs após a síntese das membranas foram citados por HUANG *et al.* (2003), PEREZ *et al.* (2009), JAPIP *et al.* (2014), dentre outros.

Os efeitos desta desobstrução dos poros no desempenho de membranas mistas para separação de misturas gasosas foram avaliados por DUAN *et al.* (2014).

Primeiramente foi sintetizada a membrana mista  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2/\text{ODPA-TMPDA}$ , contendo 20% m/m do MOF de cobre, sendo submetida então a tratamentos térmicos cujas temperaturas se situaram na faixa de 150-220°C, com a mesma duração de 24 horas para cada tratamento. O aquecimento em temperaturas maiores não afetou substancialmente o desempenho da membrana polimérica. Contudo, o efeito na membrana mista foi mais pronunciado, havendo aumento contínuo da permeabilidade do gás até a temperatura de 200°C. Em 220°C a elevação da permeabilidade foi menos pronunciada. A interface polímero-MOF, após os tratamentos em diferentes temperaturas, também foi analisada através de micrografias, não sendo observadas variações consideráveis em relação à formação de vazios na interface. Análises de DRX e FTIR de padrões do MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , tratados a 165 e 200°C, mostraram que não houve alteração na estrutura cristalina ou química do material.

Materiais com elevada porosidade, como os MOFs, apesar de sofrerem o processo de ativação com o objetivo de promover a desobstrução dos poros, podem apresentar bloqueio destes após a síntese das membranas mistas. Dependendo do tamanho do poro e da molécula a permear, o acesso dos gases à estrutura do MOF pode ser desfavorecido. Deste modo, o tratamento térmico da membrana mista pós-síntese mostra-se como uma solução satisfatória para possibilitar a melhora no desempenho de separação.

Embora diversos trabalhos tenham relatado o uso de MOFs em membranas de matriz mista para separação de gases, há um predomínio de resultados obtidos com filmes densos, o que não reflete a realidade no que diz respeito à aplicação em escala industrial. DAI *et al.* (2012) relataram a síntese e avaliação de membranas assimétricas, com geometria de fibra oca, contendo o MOF comercial ZIF-8 como partícula híbrida (13% m/m na pele densa) e a polieterimida Ultem<sup>®</sup> 1000 como matriz polimérica. Em relação à morfologia da fibra, as micrografias não indicaram a presença de uma interface entre as regiões mais externas e mais centrais, o que sugere uma adesão satisfatória entre ambos os materiais, de acordo com os autores. Para a membrana em questão sintetizada neste estudo, a seletividade ideal igual a 44 e a permeabilidade de 18 GPU para o dióxido de carbono foram obtidas a 25°C e 6,9 bar e vácuo no permeado entre 1,3 e 13,3 mbar. Este resultado representou um ganho maior que 20% na seletividade ao dióxido de carbono em relação à fibra oca sem o ZIF-8.

Um fato relevante citado pelos autores é que a seletividade obtida para a separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com a fibra oca foi maior que a determinada com um filme denso, produzido para fins de comparação (44% maior). Segundo ISMAIL *et al.* (1997), o incremento na seletividade observado é devido à orientação das cadeias do polímero quando uma solução de elevada viscosidade é extrusada através de um orifício estreito. O melhor desempenho com a mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, na proporção volumétrica igual a 20/80 e obtido nas condições de teste a 25°C e 3,4 bar, foi a seletividade real igual a 32 e permeabilidade de 26 GPU para o dióxido de carbono. Ressalta-se que as permeabilidades foram reportadas em GPU pela dificuldade em se determinar a espessura da pele da membrana assimétrica conforme relato dos autores.

Na Tabela 2.4 há um resumo dos resultados de alguns trabalhos referentes ao desempenho das membranas mistas contendo MOFs na separação de gases, alguns trabalhos citados nesta revisão do tema, assim como observações acerca de fatores que influenciaram o desempenho, além de outros trabalhos encontrados na literatura acerca do assunto em questão:

Tabela 2.4 – Resumos dos resultados obtidos em trabalhos envolvendo o uso de MOFs na separação de gases.

Polímero	MOF	Observações	Parâmetros das avaliações	Resultados (MMM/Polímero)	Referência
Polyactive™ (copolímero óxido de polietileno/polibutirato)	Cu-BDC (nanofolhas)	Redução da permeabilidade na MMM = redução da distância entre cadeias e mudança na orientação das nanofolhas na síntese da MMM; melhor desempenho com 16% m/m	Concentração do MOF: 0-16 % m/m T = 25°C e P = 2 bar  T = 25°C e P = 2 bar	Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ideal = 66/56 P <sub>CO2</sub> = 66/109 Barrer	SABETGHADAM <i>et al.</i> , 2019
Políimida 6FDA-TMPDA	Zn(pyrz) <sub>2</sub> (SiF <sub>6</sub> )	Aumento da permeabilidade do CO <sub>2</sub> com MOF = aumento do coeficiente de sorção (afinidade com metal) e difusão (efeito de peneira molecular)	Concentração do MOF: 0-20% m/m  T = 25°C e P = 1 bar (mistura CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 50/50 v/v)	Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> real = 38 ± 5/29 ± 3 P <sub>CO2</sub> = 1120 ± 150/590 ± 50	GONG <i>et al.</i> , 2018
Pebax MH-1657 (copolímero amida/poliéter)	MIL-53 (Al) NH <sub>2</sub> -MIL-53 (Al)	Grupo amino no MOF = aumento da sorção do CO <sub>2</sub> = menor concentração para mesmo efeito do MIL-53	Concentração do MOF: 0-20% m/m  T = 35°C e P = 10 bar	Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10 % m/m MIL-53: 59,4/39,8; P <sub>CO2</sub> = 129/54,4 Barrer Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 5 % m/m NH <sub>2</sub> -MIL-53: 59,3/39,8; P <sub>CO2</sub> = 134,6/54,4 Barrer	MESHKAT <i>et al.</i> , 2018
Acetato de celulose	NH <sub>2</sub> -MIL-53 (Al)	Redução da permeabilidade e seletividade com mistura = competição entre os gases na sorção e difusão; melhor desempenho com 15% m/m do MOF	Concentração do MOF: 0-20% m/m  T = 25°C e P = 3 bar	Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ideal = 28,7/10 P <sub>CO2</sub> = 52,6/3,8 Barrer  Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> real = 18,4 P <sub>CO2</sub> = 34,8 Barrer (avaliação não realizada com polímero puro)	MUBASHIR <i>et al.</i> , 2018

Polímero	MOF	Observações	Parâmetros das avaliações	Resultados (MMM/Polímero)	Referência
PIM-1	UiO-66 UiO-66-NH <sub>2</sub> UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	Aumento da concentração dos MOFs = aumento da permeabilidade do CO <sub>2</sub> = efeito da partícula no desempenho da MMM	Concentração do MOF: 0-28,6% m/m T = 25°C e P = 1 bar  T = 25°C e P = 1 bar	Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 23,1% m/m 66 = 23/41 P <sub>CO2</sub> = 8000/4900 Barrer (MOF com maior permeabilidade ao CO <sub>2</sub> e seletividade semelhante aos demais MOFs nas MMMs)	KHDHAYYER <i>et al.</i> , 2017
Matrimid 5218 Poliimida	MIL-101 (Cr)	Concentrações mais elevadas de MOF = rigidez nas cadeias poliméricas = redução da permeabilidade até inversão do mecanismo de transporte (através das partículas e não da matriz); melhor desempenho com 10% m/m do MOF	Concentração do MOF: 0-30% m/m  T = 35°C e P = 10 bar	Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 52/24 P <sub>CO2</sub> = 6,95/4,44 Barrer	NASERI <i>et al.</i> , 2015
Poliimida ODPa - TMPDA	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	Formação de defeitos na interface MOF-polímero em MMM com 50% m/m = redução da seletividade; melhor desempenho com 40% m/m	Concentração do MOF: 0-50 % m/m  T = 35°C e P = 3,5 bar para gases puros	Seletividade ideal O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 5,2/5,1; P <sub>O2</sub> = 54/9 Barrer  Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 27,75/29,26; P <sub>CO2</sub> = 260,7/47,7 Barrer	DUAN <i>et al.</i> , 2014
Polimetilfenilsiloxano (PMPS)	ZIF-8 (Zn)	Presença do MOF = aumento do volume livre das cadeias = aumento da permeabilidade	Concentração do MOF: 8,3% m/m  T = T <sub>amb</sub> e P = 1,2 bar	Seletividade ideal O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 1,61/1,66 P <sub>O2</sub> = 190/58 Barrer e P <sub>N2</sub> = 118/35 Barrer	DIESTEL <i>et al.</i> , 2014
Copolímero 6FDA - Durene	ZIF-71 (Zn)	O aumento do volume livre na presença do MOF = maior difusão dos gases = maior permeabilidade; melhor desempenho com 10% m/m (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) e 20% m/m (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	Concentração do MOF: 0 -30% m/m  T = 35°C e P = 3,5 bar (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) e 2 bar (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	Seletividade ideal O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 3,32/3,24 P <sub>O2</sub> = 402/211 Barrer  Seletividade ideal C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : 8,38/8,39 P <sub>C3H6</sub> = 371/57,6 Barrer	JAPIP <i>et al.</i> , 2014



Polímero	MOF	Observações	Parâmetros das avaliações	Resultados (MMM/Polímero)	Referência
Poliimida Matrimid®	MIL-53 (Al)	Tamanho do poro do MOF > diâmetro cinético dos gases = sem efeito de peneira molecular = impacto na seletividade da MMM; melhor desempenho com 37,5% m/m	Concentração do MOF: 0, 33,5 e 37,5% m/m T = 35°C e P = 2 bar	Seletividade ideal O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4,1 ± 0,7/ 7,6 ± 1,1; P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 7,2 ± 0,5/1,9 ± 0,1 Barrer	HSIEH <i>et al.</i> , 2014
PBI (polibenzimidazol) (fibra oca)	ZIF-90 (Zn)	Permeação de mistura = efeito da plastificação com CO <sub>2</sub> = impacto na seletividade; Energia de ativação do H <sub>2</sub> > CO <sub>2</sub> = P <sub>H<sub>2</sub></sub> >P <sub>CO<sub>2</sub></sub> com aumento de T; melhor desempenho com 43,7% m/m	Concentração do MOF: 0 - 43,7% m/m T = 35°C e P = 3,5 atm para gases puros T = 35 - 180°C e P = 7 atm (mistura H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 50/50 v/v)	Seletividade ideal H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 25 ± 4,9/ 8,9 ± 0,2 P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 24,5 ± 0,5/4,1 ± 0,1 Barrer  Seletividade real H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 13,3 P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 226,9 Barrer em T = 180°C (avaliação não realizada com polímero puro)	YANG <i>et al.</i> , 2013
PIM - 1	ZIF-8 (Zn)	Aumento da concentração do MOF = aumento da permeabilidade de moléculas menores = tamanho reduzido do poro; melhor desempenho com 39% m/m	Concentração do MOF: 0 - 39% m/m T = 20 - 22°C e P = 1 bar	Seletividade ideal O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 4,8 ± 0,5/ 3,2 ± 0,3 P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 1680/580 Barrer	BUSHELL <i>et al.</i> , 2013
Poliimida 6FDA - ODA	Nanopartículas MIL-53 (Al) não funcionalizadas e de MIL-53-NH <sub>2</sub> (Al) funcionalizadas	Maior seletividade na MMM = maior solubilização do CO <sub>2</sub> = exclusão das moléculas de CH <sub>4</sub> nas celas do MOF; melhor desempenho com 32% m/m do MOF funcionalizado	Concentrações do MOF: 0-36% m/m T = 35 °C e P = 10,3 bar (mistura CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 50/50 v/v)	Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 77/14,6 Seletividade real CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 53/13,5	CHEN <i>et al.</i> , 2012
Poliimida 6FDA - ODA	UiO-66 (Zr-BDC) NH <sub>2</sub> -UiO-66 (Zr-ABDC) UiO-67 (Zr-BPDC) MOF-199 (Cu-BTC) NH <sub>2</sub> -MOF-199 (25% ABDC e 75% BTC)	Aumento da permeabilidade e setividade = rugosidade da superfície do cristal = maior interação MOF-polímero; melhor desempenho com NH <sub>2</sub> -MOF-199	Concentrações dos MOFs: 25% m/m T = 35°C e P = 10 bar	Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 59,6 ± 4,8/ 44,1 ± 3,5 Seletividade real = 52,4 ± 2,5/ 41,7 ± 2,3	NIK <i>et al.</i> , 2012

Polímero	MOF	Observações	Parâmetros das avaliações	Resultados (MMM/Polímero)	Referência
Polieterimida Utem® 1000 (fibra oca)	ZIF-8 (Zn)	Seletividade da fibra oca (44% maior) > filme denso = orientação das cadeias do polímero pela extrusão por orifício estreito	Concentração do MOF: 0 e 13% m/m T = 25°C, P = 6,9 bar e vácuo de 1,3-13,3 mbar (gases puros); T = 25°C, P = 3,4 bar (mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 20/80 v/v)	Seletividade ideal CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 44/36 P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 18/11 GPU Seletividade real CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 32 e P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 26 GPU (sem avaliação com polímero puro)	DAI <i>et al.</i> , 2012
Matrimid (PI Matrimid®9725)	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ZIF-8 (Zn) (Basolite Z1200™) MIL-53 (Al) (Basolite A100™)	A forte interação entre o CO <sub>2</sub> (elevado momento quadrupolar) e efeito de peneira molecular = melhora no desempenho da MMM contendo o Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ; melhor desempenho com 30% m/m do MOF	Concentrações do MOF: 0-30% m/m T = 35°C e P = 5 bar	Permeabilidade do CO <sub>2</sub> nas membranas mistas de PI aumentou 196%, 218%, 209% com 30% de [Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ], MIL-53(Al) e ZIF-8, respectivamente em relação ao PI puro Seletividade real CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> : 15% maior para os 3 MOFs em relação ao PI puro.	BASU <i>et al.</i> , 2011
Matrimid (PI Matrimid®9725) e Matrimid/polissulfona (PSF Ultrason S 6010 Natural)	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	Maiores concentrações de CO <sub>2</sub> na alimentação = plastificação = redução da seletividade; melhores desempenhos com 30% m/m e matriz de poliimida	Concentrações do MOF: 0-30% m/m T = 35°C e P = 10 bar (mistura CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 35/65 v/v)	Seletividade real CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> : 25/18 P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 17/10 GPU	BASU <i>et al.</i> , 2010
Poliimida (fibra oca)	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	Dimensões dos poros e hidrofobicidade dos ligantes orgânicos = intrusão das cadeias do polímero nos poros = difusão do H <sub>2</sub> favorecida; melhores desempenhos com 6% m/m	Concentração de MOF: 0-6% m/m T = 25°C e P = 10 bar	Seletividade H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 240/128, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 163/86, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 28/10 e H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> = 42/16 P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 1270/876 GPU	HU <i>et al.</i> , 2010

Polímero	MOF	Observações	Parâmetros das avaliações	Resultados (MMM/Polímero)	Referência
Polí(vinil acetato)	CuTPA	Aumento da permeabilidade <i>versus</i> redução da difusividades dos gases = saturação transiente dos poros com moléculas adsorvidas	Concentração do MOF: 15 % m/m T = 35°C P = 4,5 bar (P = 0,1 bar para testes com CO <sub>2</sub> )	Seletividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 6,79 ± 0,136/ 6,57 ± 0,143 P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,624 ± 0,026/0,514 ± 0,034 Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 40,4 ± 2,45/ 34,9 ± 2,86 P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 3,26 ± 0,23/2,44 ± 0,32	ADAMS <i>et al.</i> , 2010
Poliimida Matrimid® 5218	MOF-5 (Zn-BDA)	Deformação plástica do polímero na presença do MOF = forte interação entre partículas e polímero	Concentração do MOF: 0-30 % m/m T = 35°C e P = 2 bar	Seletividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 8,4 ± 1,3/7,6 ± 1,0 P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 2,30 ± 0,30/1,90 ± 0,01 Barrer	PEREZ <i>et al.</i> , 2009
PDMS	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (cobre(II)-benzeno-1,3,5-tricarboxilato)	Maiores concentrações de MOF no PDMS = flexibilidade das cadeias; Elevada afinidade do Cu pelo H <sub>2</sub> e	Concentração de MOF: 0-40% m/m (PDMS) Concentração de MOF: 0-10% m/m (Polissulfona)	Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10% m/m MOF(Cu)-PDMS: 9/8,4; O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 1,9/1,8 Seletividade CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 5% m/m MOF(Cu)-PSF: 25/20; H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> : 37/30	CAR <i>et al.</i> , 2006
Polissulfona (PSF)	Mn(HCOO) <sub>2</sub> (formiato de magnésio(II))	CO <sub>2</sub> = menor concentração do MOF na PSF	T e P não são mencionadas	Seletividade 10% m/m MOF(Mn)-PSF: CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> : 25/20; H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> : 37/30 Sem avaliação para O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> com MMMs contendo PSF	

## 2.9 – Seleção de materiais para síntese de membranas de matriz mista

### 2.9.1 – Polímeros

Em relação aos polímeros analisados neste trabalho de modo a se escolher o material para a síntese das membranas mistas, o poliuretano foi avaliado por ser um polímero elastomérico que tem sido utilizado para separação de gases e incremento no desempenho de membranas compósitas (HERRERA-ALONSO *et al.*, 2009, SADEGHI *et al.*, 2011, SEMSARZADEH *et al.*, 2013 AFARANI *et al.*, 2018). Devido à instabilidade termodinâmica existente entre os segmentos rígido e flexível, ocorre uma separação de fases que é a principal causa da elevada permeabilidade de gases em filmes de poliuretano, incluindo o oxigênio (JOSHI *et al.*, 2018).

O poliuretano é produzido a partir da reação entre polióis e dióis de curta cadeia com os diisocianatos através de poliadição. Os segmentos flexíveis são gerados a partir da reação entre o polioliol e o diisocianato. A combinação entre o diisocianato com o diol de curta cadeia forma o segmento rígido. Na Figura 2.10 é possível observar a disposição dos segmentos rígido e flexível na cadeia polimérica do poliuretano:

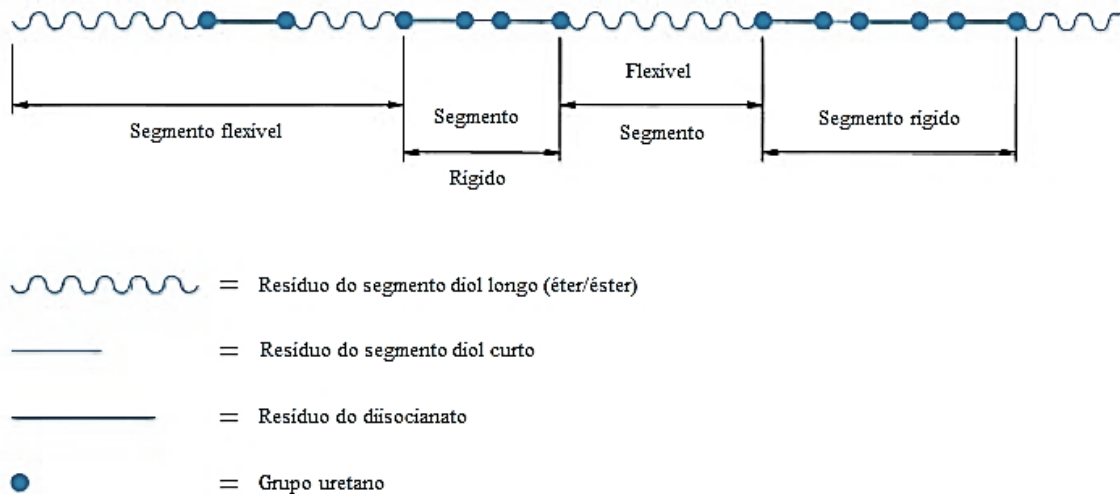


Figura 2.10 – Estrutura da cadeia do polímero poliuretano. Fonte: BASF ([www.polyurethanes.basf.de](http://www.polyurethanes.basf.de)).

Em relação às propriedades do poliuretano, os polióis presentes no mesmo possuem uma importância significativa nas propriedades do polímero. O polioliol poliéster confere elevadas resistências mecânicas e térmicas ao termoplástico. Já o polioliol poliéter provê resistência apreciável a hidrólise e melhor flexibilidade a baixas temperaturas (BASF, 2011). Na Figura 2.11 encontram-se as estruturas moleculares do poliuretano base éter e éster e suas respectivas unidades de repetição:

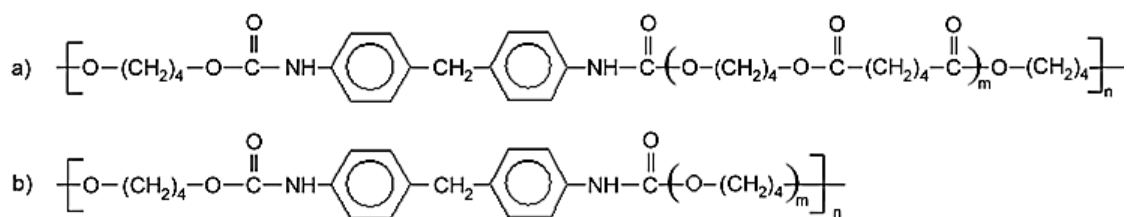


Figura 2.11 – Estrutura molecular da cadeia polimérica do poliuretano base éster (a) e base éter (b). Adaptado de BAGDI *et al.* (2011).

Diante das características atribuídas aos polímeros base éster e éter, ambos foram avaliados nesta Tese.

O polidimetilsiloxano (PDMS) foi utilizado na seleção do polímero a constituir a matriz polimérica das membranas de matriz mistas visto que o mesmo também é comumente utilizado em membranas compósitas para separação de gases. Este material é baseado em uma combinação não usual de cadeia inorgânica similar ao silicato, com elevada energia de superfície, e grupos metil de baixa energia superficial, como substituintes (OGBOLE *et al.*, 2017). A estrutura da cadeia do polímero pode ser visualizada na Figura 2.12:

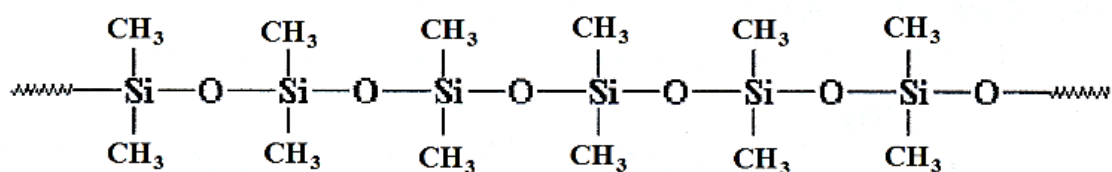


Figura 2.12 – Estrutura da cadeia do polímero PDMS (FERNANDES, 2009).

A baixa energia de rotação em torno do eixo Si-O e a grande variabilidade nos ângulos das ligações justificam a elevada mobilidade das cadeias do polímero (GALEMBECK *et al.*, 1995). Tal fato justifica que o PDMS seja um dos polímeros com maiores permeabilidades para diversos gases, incluindo o oxigênio (SADRZADEH *et al.*, 2010, OGBOLE *et al.*, 2017). Outras propriedades que motivaram a avaliação do PDMS são a resistência química e térmica elevada, além do baixo custo e processabilidade simplificada, sendo estes fatores atraentes ao uso em escala comercial.

O poli(álcool vinílico) (PVA) também compôs o grupo de polímero avaliados. O PVA, diferentemente do poliuretano e PDMS, apresenta-se no estado vítreo a temperatura ambiente, implicando em menor mobilidade segmental das cadeias e consequente redução da permeabilidade dos gases. A presença de um grupo lateral na cadeia polimérica, como a hidroxila existente no PVA (Figura 2.13), tende a promover

o ancoramento das cadeias poliméricas e, por conseguinte maiores níveis de energia são requeridos para a ocorrência da mobilidade dos segmentos de cadeia (CANEVAROLO, 2002).

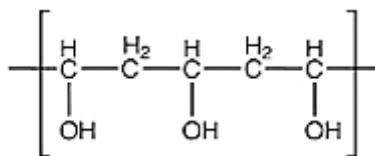


Figura 2.13 – Estrutura da cadeia do PVA. Adaptado de BAROOAH *et al.* (2019).

Todavia, deve-se ressaltar que polímeros vítreos tendem a apresentar maiores seletividades intrínsecas devido à etapa limitante de difusão no transporte das moléculas e por este motivo foram utilizados em diversos estudos, incluindo a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com PVA (FERRAZ, 2003, FIGUEIREDO, 2008, SILVA, 2009). A resistência à plastificação na presença de gases como dióxido de carbono, por exemplo, em operações de longa duração também é uma das características de polímeros vítreos (ZHANG *et al.*, 2013). Propriedades como estabilidade química e térmica substancial, assim como a facilidade na produção de filmes (DILSHAD *et al.*, 2019) também motivaram o uso do PVA.

### 2.9.2 – MOFs

Com relação às partículas que constituíram as membranas de matriz mista, o MOF UiO-66 (Zr) foi um dos materiais avaliados. O íon metálico presente neste MOF é o zircônio (IV), sendo o ácido tereftálico o ligante orgânico. Na Figura 2.14 é possível observar as estruturas do MOF UiO-66 (Zr):

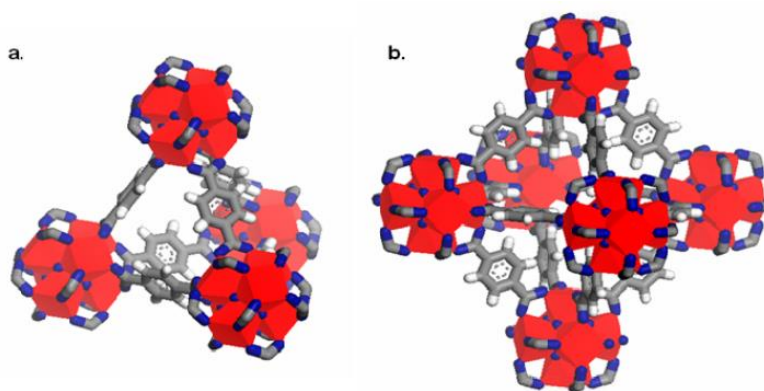


Figura 2.14 – Estrutura de uma célula unitária do MOF UiO-66 (Zr) onde o zircônio, oxigênio, carbono e hidrogênio são representados pelas cores vermelho, azul, cinza, e branco. (a) Estrutura tetraédrica do MOF UiO-66 (Zr) e (b) Estrutura octaédrica do MOF UiO-66 (Zr). Adaptado de CAVKA *et al.* (2008).

A elevada área específica do UiO-66 ( $1.187 \text{ m}^2/\text{g}$ ), reportada por CAVKA *et al.* (2008), torna o material interessante para adsorção de gases, inclusive com estudos na área de armazenamento/transporte de oxigênio (DECOSTE *et al.*, 2014, PISCOPO *et al.*, 2016, GAO *et al.*, 2018). Deve-se salientar também a apreciável estabilidade térmica do material, associada à presença dos blocos inorgânicos  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ , além da resistência à degradação na presença de diversos solventes, incluindo a água (NIK *et al.*, 2012), normalmente presente no ar atmosférico na fase vapor. Diante de tais propriedades e pelo fato de não haver estudos envolvendo especificamente a separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$  com compósitos poliméricos contendo o UiO-66, o mesmo foi utilizado na síntese de membranas de matriz mista.

O MOF MIL-101 (Cr) também foi empregado na síntese das membranas nanoestruturadas. O material em questão é um sólido híbrido com elevado volume de célula unitária ( $702.000 \text{ \AA}^3$ ) e com dois tipos de poros, como pode ser verificado na Figura 2.15:

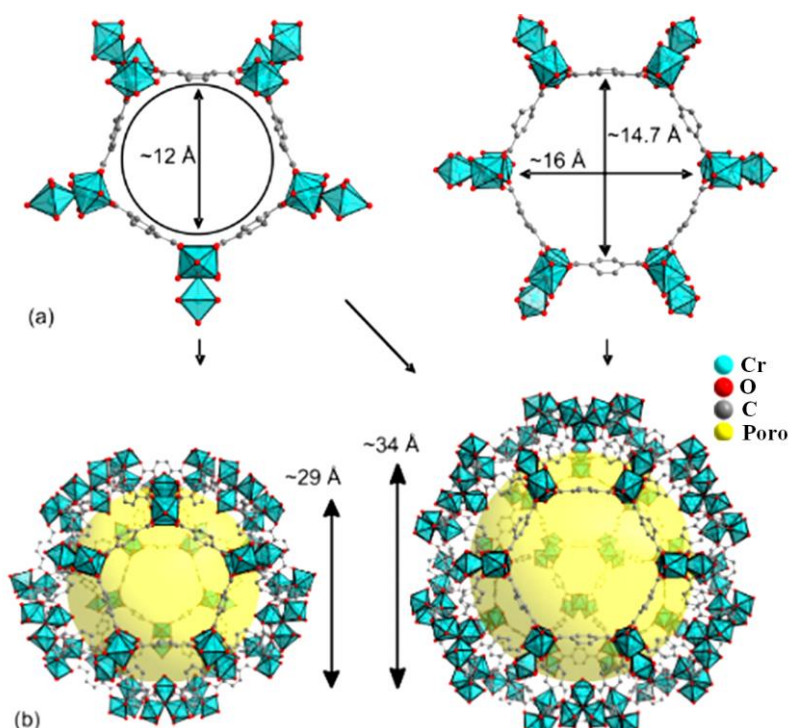


Figura 2.15 – Estruturas dos poros do MOF MIL-101 (Cr). (a) vista bidimensional das janelas dos poros pentagonal e hexagonal; (b) vista tridimensional das respectivas células. Adaptado de JEAZET *et al.* (2013).

A área específica do MOF MIL-101 (Cr) pode apresentar valores na ordem  $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$ , dependendo dos solventes utilizados na ativação do mesmo (RIBEIRO,

2014). A capacidade promissora para adsorção de gases decorrente de sua elevada área superficial e possibilidade de interação com diferentes grupamentos de polímeros (GALIZIA *et al.*, 2017), além de trabalhos anteriores reportando melhora no desempenho de membranas de matriz mista contendo este MOF para separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (JEAZET *et al.*, 2013, JEAZET *et al.*, 2012) implicaram o uso deste material. Ressalta-se que nos trabalhos citados houve o uso de polímero vítreo (polissulfona), não sendo verificado na literatura durante a escolha do tema de Tese o uso de polímeros elastoméricos, tais como o poliuretano e PDMS na síntese de membranas mistas com o MIL-101.

Outra partícula híbrida avaliada neste trabalho foi o MOF-177, cuja estrutura apresenta *clusters* de Zn<sub>4</sub>O conectados pelo ligante orgânico ácido 1,3,5-benzenotrisbenzóico (H3BTB) (CHAE *et al.*, 2004), tal como segue na Figura 2.16:

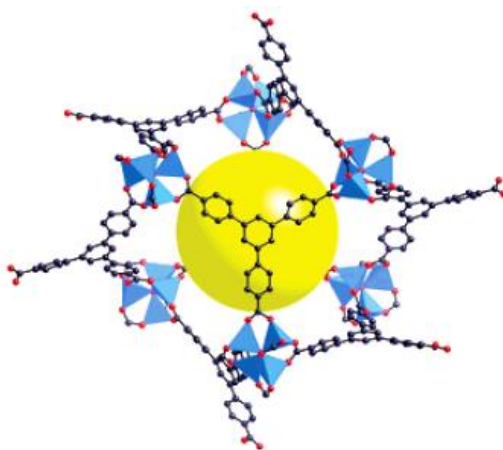


Figura 2.16 – Estrutura do MOF-177 com *clusters* de Zn<sub>4</sub>O (extremidade rede) conectados pelas moléculas do ligante. Esfera amarela = poro do MOF, átomo de O = esfera vermelha, átomo de carbono = esfera preta, átomo de zinco = poliedro azul. Adaptado de ROWSELL *et al.* (2005).

O MOF-177 possui uma das maiores áreas específicas relatadas para MOF, com valores de até 4.500 m<sup>2</sup>/g (CHAE *et al.*, 2004), o que torna o mesmo objeto de grande interesse na área de adsorção de gases (SAHA *et al.*, 2010,. TAHMOORESÍ *et al.*, 2014, ALONSO *et al.*, 2017, SANTOS *et al.*, 2019). YANG *et al.* (2007) reportaram dados de adsorção de nitrogênio e oxigênio e foi observado que com o aumento da pressão, houve adsorção preferencial do O<sub>2</sub>. Destaca-se também que não há estudos na literatura mencionando o uso de membranas de matriz mista com o MOF-177 para separação de oxigênio.



# Capítulo 3: Materiais e Métodos

## 3.1 – Introdução

Este capítulo destina-se a descrever os reagentes e condições experimentais para síntese das membranas integrais e de matriz mista simples, assim como as metodologias empregadas para caracterizações morfológicas, térmicas e de desempenho no que se refere à determinação das permeabilidades e seletividades aos gases de interesse.

## 3.2 – Síntese de membranas integrais densas com polímeros distintos

Para a síntese das membranas densas integrais foram utilizados os seguintes reagentes:

- Poliuretano base éster C 80A15 (Elastolan® Basf);
- Poliuretano base éter 1185-A10 (Elastolan® Basf);
- Tetrahidrofurano (pureza >99%, Vetec);
- Soluções comerciais poliméricas Momentive RTV615A e Momentive RTV615B (agente reticulante) para síntese da membrana de polidimetilsiloxano (PDMS);
- Poli(álcool vinílico) (99% hidrolisado, Sigma-Aldrich).

Diferentes membranas foram sintetizadas com o objetivo de avaliar as propriedades físico-químicas dos polímeros comumente empregados nas matrizes de membranas de matriz mista, de modo a permitir a seleção do material mais indicado para a síntese dos compósitos com os MOFs. É válido ressaltar que todas as membranas nesta etapa foram obtidas pela técnica de precipitação por evaporação de solvente. Membranas integrais com espessura elevada não apresentam interesse prático para aplicação na separação de gases, tendo em vista a maior resistência ao transporte conferida. Entretanto, as membranas sintetizadas pela precipitação por evaporação de solvente são importantes no que se refere à etapa de seleção do polímero a ser empregado como camada seletiva. Neste contexto, membranas densas são utilizadas para determinação de propriedades intrínsecas do polímero, como permeabilidade e seletividade (HABERT *et al.*, 2006).

Membranas planas integrais de poliuretano base éster e éter foram sintetizadas a partir do preparo de soluções poliméricas contendo 12% m/m dissolvidos no solvente tetrahidrofurano (THF), conforme representação esquemática da Figura 3.1.

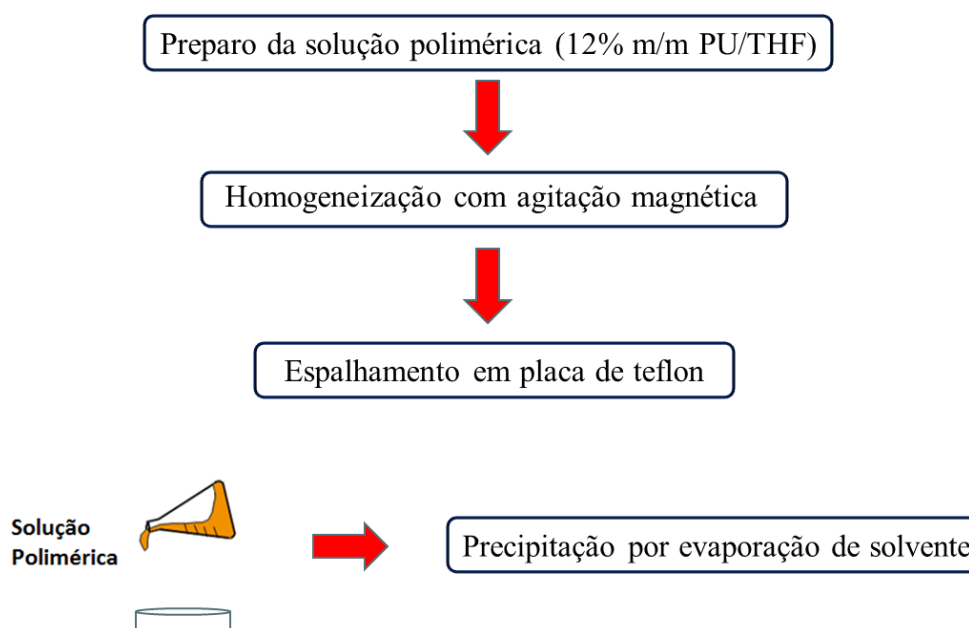


Figura 3.1 – Esquema de síntese da membrana de poliuretano/THF.

Os polímeros, antes da utilização na síntese, foram submetidos à secagem em estufa a 60°C para dessorção da água advinda da umidade do ar. Todo o conteúdo foi homogeneizado na solução em uma única etapa através de agitação magnética por 24 horas. Após o espalhamento da solução resultante em placas circulares de teflon, a evaporação ocorreu em capela e em temperatura ambiente, por aproximadamente 24 horas. De modo a minimizar a presença de defeitos nos filmes poliméricos sintetizados, houve a avaliação da metodologia de secagem, conforme descrito no ANEXO A.

A membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) foi preparada a partir da mistura entre as soluções descritas anteriormente, na proporção de 10:1 m/m. A metodologia de síntese é apresentada na Figura 3.2. Para a retirada das bolhas, a solução foi colocada em dessecador e submetida ao ambiente de vácuo em seu interior. O espalhamento da solução na placa de teflon foi realizado com o auxílio de uma faca com espessura controlada (200 µm). A secagem foi realizada em capela em temperatura ambiente, por um período de 48 horas.

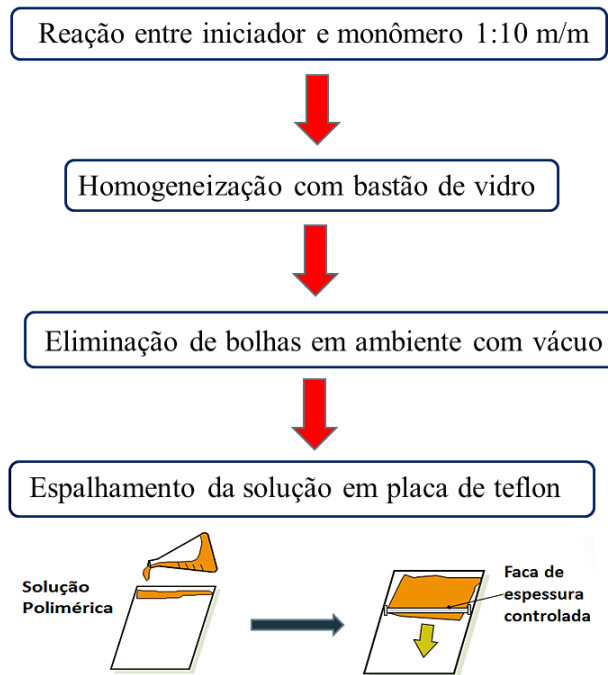


Figura 3.2 – Esquema de síntese da membrana de PDMS.

A metodologia de preparo da membrana polimérica contendo 3% em massa de poli(álcool vinílico) em água deionizada está descrita na Figura 3.3. Assim como o poliuretano, o polímero PVA foi mantido em estufa a 60°C por um período de 24 horas. A evaporação do solvente também ocorreu na capela em temperatura ambiente, porém por um período mais longo (3-4 dias) devido a menor volatilidade da água em relação ao THF.

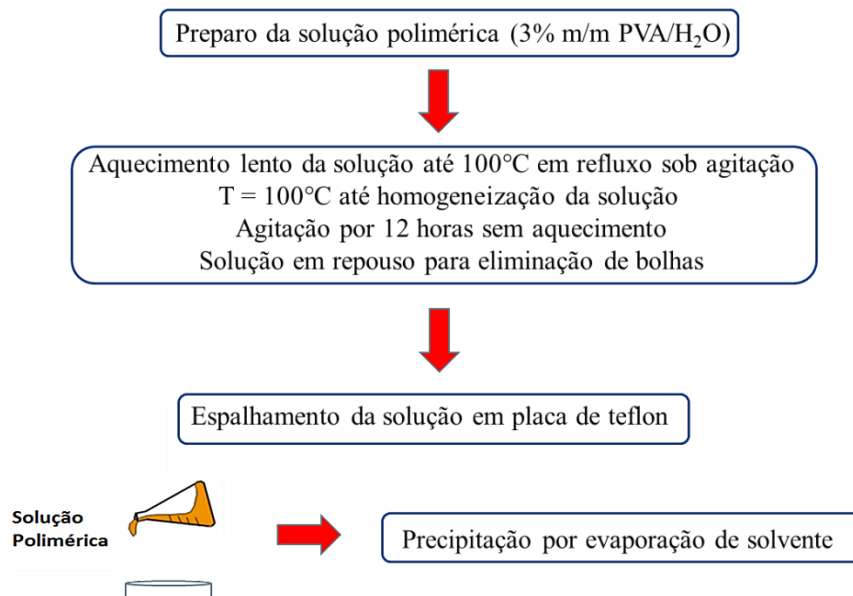


Figura 3.3 – Esquema de síntese da membrana de PVA/água 3% m/m.

As concentrações escolhidas tanto para a membrana de PDMS (polímero/agente reticulante 10:1 em massa) como para o filme de PVA (3% m/m) foram baseadas em trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório PAM (SILVA, 2009, REZENDE, 2016).

### 3.3 – Síntese de membranas de matriz mista (MMM)

No preparo das membranas de matriz mista foram utilizados os seguintes materiais, além do poliuretano base éter e o solvente THF:

- MOF UiO-66 ( $C_{48}H_{28}O_{32}Zr_6$ ): proveniente do Laboratório de Catálise e Química Ambiental (LACQUA) - IQ/UFRJ (LEITE, 2013 e MARTINS, 2017);
- MOF MIL-101 ( $[Cr_3F(H_2O)_2O(C_6H_4(COOH)_2)_3]$ ): proveniente do Laboratório de Catálise e Química Ambiental (LACQUA) - IQ/UFRJ (RIBEIRO, 2014);
- MOF-177 ( $C_{129}H_{201}N_{15}O_{31}Zn_4$ ): comercial (Sigma-Aldrich): gentilmente fornecido pelo professor Cláudio Dariva – Universidade Tiradentes (UNIT).

As membranas de matriz mista foram sintetizadas de acordo com o método *priming*, onde ocorre a adição em etapas do polímero à suspensão contendo a partícula. Desta forma, a aglomeração destas seria minimizada, por haver uma interação favorecida entre a fase polimérica, adicionada na última etapa, e as partículas que já tiveram contato com o polímero previamente (ISMAIL *et al.*, 2010).

As membranas sintetizadas apresentaram concentração do polímero escolhido em THF para constituir a matriz das membranas mistas (poliuretano base éter), conforme caracterizações a serem discutidas no Capítulo 4, igual a 12% m/m. Sobre a escolha da referida concentração de PU, esta se deveu a revisão de trabalhos anteriores onde a mesma, por tornar a solução polimérica mais viscosa, minimizaria a sedimentação das partículas o que impactaria a distribuição das mesmas pela seção transversal da membrana (RIBEIRO, 2014, SILVA, 2016).

Nas sínteses iniciais das membranas mistas, optou-se por concentrações relativamente elevadas dos MOFs (UiO-66 = 28% m/m; MIL-101 = 28% m/m e MOF-177 = 20% m/m) para identificar a capacidade de dispersão dos materiais no polímero, além do potencial para a separação  $O_2/N_2$ . O procedimento para a síntese dos filmes mistos, de forma generalizada está presente na Figura 3.4.

No primeiro procedimento de preparo das membranas, 10% m/m do poliuretano base éter foram adicionados à dispersão, previamente exposto à temperatura de 60°C por 24 horas em estufa, e manteve-se a solução em agitação magnética até a dissolução completa do mesmo. Por fim, houve a adição da massa restante de polímero (90% m/m), mantendo a agitação por 24 horas até que a solução final estivesse homogênea, havendo então o espalhamento em placa de teflon. A evaporação do solvente ocorreu na capela à temperatura ambiente.

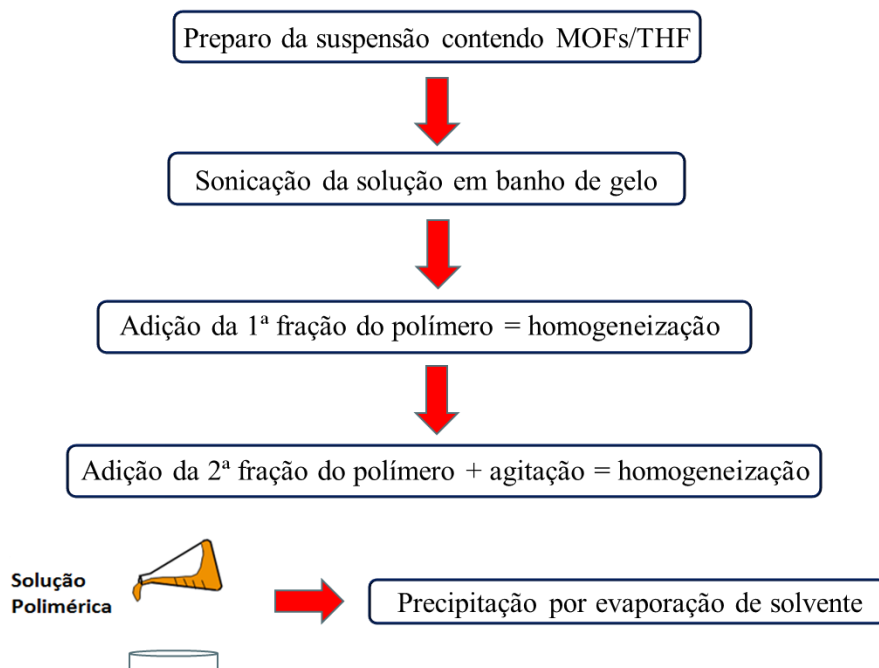


Figura 3.4 – Esquema de síntese das membranas de matriz mista nas avaliações preliminares dos MOFs UiO-66, MIL-101 e MOF-177.

Outra metodologia de síntese da membrana mista foi avaliada de modo a melhorar a dispersão do MOF com melhor desempenho na separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> na matriz de PU. Neste procedimento, baseado no trabalho de ZORNOZA *et al.* (2013), após a adição da primeira fração de polímero, também foi realizada a etapa de sonicação da solução resultante, com o recipiente em banho de gelo. A homogeneização da solução contendo toda a massa de polímero com o auxílio de ultrassom não foi feita em virtude da possibilidade de polimerização já que a concentração de polímero era elevada e no processo ocorre liberação de calor.

Após a escolha do método de dispersão a ser utilizado, foi realizada a síntese de membranas mistas contendo 10 e 20% m/m do MOF mais promissor para comparar os

desempenhos obtidos na separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. O filme compósito com maior seletividade ao oxigênio também foi avaliado para a separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Membranas planas de camada dupla também foram sintetizadas e caracterizadas após a escolha do par MOF-polímero mais promissor para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, com a metodologia de preparo e os resultados presentes no ANEXO B.

### **3.4 – Caracterização das membranas sintetizadas**

As membranas sintetizadas, integrais e mistas, foram caracterizadas de modo a avaliar sua morfologia e resistência térmica à degradação. A avaliação qualitativa da composição (MMMs) também foi realizada, assim como a determinação das temperaturas de transição vítrea. O desempenho das membranas para o fracionamento de misturas gasosas foi caracterizado através da determinação dos parâmetros de permeabilidade e seletividade. As análises foram realizadas nos Laboratórios de Processos com Membranas (PAM e PAM-CEGN) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) – COPPE/UFRJ (MEV, TGA, DMA, FTIR e permeabilidade/seletividade), no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) – COPPE/UFRJ (MEV e EDS), no Laboratório de Biofísica do Centro de Ciências da Saúde (CCS) – UFRJ (MEV), no Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LABTEC) – Escola de Química/UFRJ (DRX), no Laboratório Multiusuários – Instituto de Química/UFRJ (FTIR) e no Laboratório de Catálise e Química Ambiental (LACQUA) – Instituto de Química/UFRJ (TGA e análises de sorção).

#### **3.4.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os microscópios eletrônicos de varredura empregados na obtenção das micrografias das membranas sintetizadas foram:

- Equipamento da FEI Company, modelo Quanta 200;
- Equipamento da FEI Company, modelo Quanta 250;
- Equipamento da TESCAN, modelo VEGA 3.

As micrografias foram obtidas em diferentes resoluções, tanto da seção superior como da seção transversal. Em relação à obtenção das amostras para visualização da seção transversal, as mesmas foram fraturadas em nitrogênio líquido e em seguida

metalizadas com uma camada de ouro com espessura em torno de 300 Å, assim como as amostras da seção superficial, no metalizador do tipo *sputtering* Jeol, modelo JFC 1500. Esta cobertura é necessária visto que os polímeros por apresentarem condutividade pouco pronunciada, não permitem que ocorra o fluxo de elétrons através da amostra capaz de gerar a imagem de interesse. Análises de microscopia dos MOFs também foram realizadas, seguindo o mesmo procedimento citado.

Além da possibilidade de observar a presença de defeitos na superfície das membranas sintetizadas através de técnicas de microscopia, foi possível avaliar a dispersão das partículas na matriz polimérica, sendo estes, fatores que impactariam diretamente a seletividade da membrana. A verificação da morfologia dos MOFs utilizados na síntese das membranas mistas também auxiliou a avaliação da dispersão das partículas no polímero.

#### 3.4.2 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A avaliação qualitativa da composição das membranas de matriz mista, contendo MOFs dispersos em sua matriz polimérica, foi realizada com o auxílio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, através do microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6460LV, acoplado ao EDS Noran System modelo 2000 e do microscópio TESCAN, modelo VEGA3, acoplado ao EDS Bruker.

#### 3.4.3 – Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica das membranas produzidas também teve como objetivo a avaliação da transição da estrutura do polímero sob o efeito da temperatura. Visto que a sensibilidade obtida por esta técnica encontra-se em torno de três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional, como a técnica de DSC, por exemplo, é factível sua utilização para a determinação de transições físico-químicas fracas, normalmente imperceptíveis por outras metodologias (CANEVAROLO JR, 1991).

A avaliação das membranas por esta técnica foi realizada no equipamento DMA 8000, modelo Tritec, com taxa de aquecimento de 3°C/min, no intervalo de temperatura entre -100 a 100°C (OLIVEIRA, 2012). Além de verificar as propriedades das membranas individualmente, também houve o intuito de se avaliar o comportamento dos polímeros na presença de materiais dispersos em sua matriz.

As temperaturas de transição vítrea das membranas foram obtidas através da realização de análises em triplicata, com os valores sendo reportado como média dos resultados  $\pm$  erro padrão.

#### 3.4.4 – Análise termogravimétrica (TGA)

A avaliação da resistência térmica à degradação foi realizada com as membranas integrais e mistas produzidas, através da utilização de um analisador termogravimétrico PERKIN-ELMER, modelo TGA 7. As amostras foram inseridas individualmente em uma célula de platina e submetidas a aquecimento com taxa de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 30 a 700-800°C (OLIVEIRA, 2012). A obtenção das curvas termogravimétricas dos filmes foi realizada através do uso do termoanalisador Shimadzu, modelo TGA-50, com as mesmas taxas de aquecimento e faixa de temperatura mencionadas.

A curva perda de massa *versus* temperatura permitiu avaliar os principais aspectos da degradação dos materiais, assim como a influência das partículas dispersas nas matrizes poliméricas no que se refere à estabilidade térmica das membranas.

#### 3.4.5 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação das principais ligações/grupos característicos dos MOFs e das membranas foi realizada através de análises espectroscópicas de absorção na região do infravermelho (FTIR) nos equipamentos Nicolet, modelo Magna IR 760 e Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100. Os espectros das partículas foram obtidos na região 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras, utilizando-se pellets de KBr. Para as membranas empregou-se a técnica de refletância total atenuada (ATR), com 16 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na mesma faixa de região de absorção escolhida utilizada com os MOFs.

#### 3.4.6 – Difração de raios X (DRX)

A avaliação da cristalinidade dos MOFs (integridade do material) e do perfil das membranas integrais e mistas (presença do MOF) sintetizadas foi realizada pelo uso da técnica de difratometria de raios X com o equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, com leituras na faixa  $2\theta$  entre 2 e 50° e fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ .



### 3.4.7 – Adsorção de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

Os testes de adsorção dos gases O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nos MOFs UiO-66 e MIL-101 foram realizados no equipamento Hiden Isochema (IMI - Intelligent Manometric Instrument). Houve uma varredura de adsorção destes gases até a pressão de 20 bar, a 25°C. Previamente aos testes de adsorção, foi feito um pré-tratamento a 200°C por 20 horas em vácuo, similar às condições de ativação dos MOFs.

No equipamento citado as medidas manométricas de adsorção apresentam como base o diferencial de pressão entre o volume de dosagem, volume fixo V<sub>1</sub>, e o reator contendo a amostra, V<sub>2</sub>, conforme Figura 3.5.

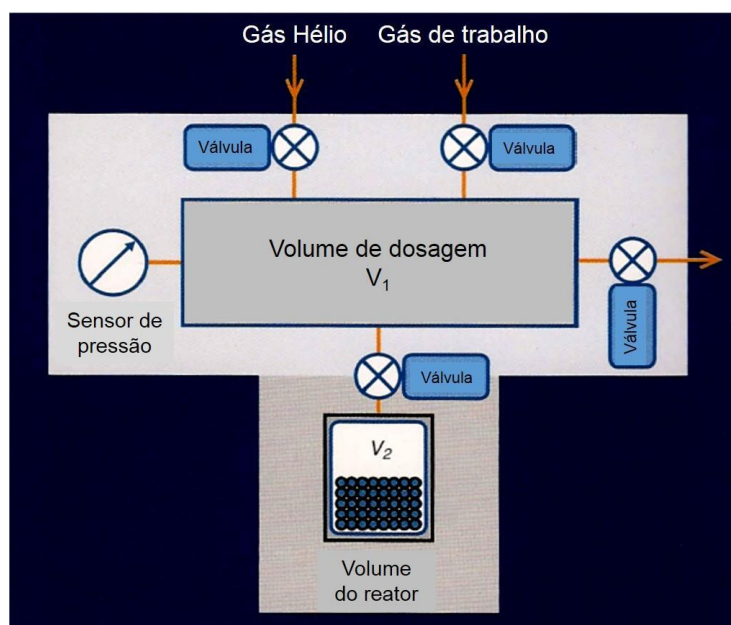


Figura 3.5 – Esquema de análise no equipamento para ensaios de sorção (LEITE, 2013).

O número de mols no sistema de volume fixo é determinado pela Lei dos Gases Ideais, corrigida pelo fator de compressibilidade (Eq. 3.1):

$$n = \frac{p.V}{z.R.T} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde:

n = número de mols no sistema;

p = pressão medida (atm);

V = volume do sistema (l)

z = fator de compressibilidade dos gás;

R = constante universal dos gases (atm.L/mol.K)

T = temperatura (K)

No ensaio de adsorção, uma alíquota do gás é fornecida do volume de dosagem ( $V_1$ ) ao reator ( $V_2$ ), através da abertura da válvula de dosagem. Quando não há adsorção, a queda na pressão entre  $P_1$  (pressão inicial) e  $P_2$  (pressão final) pode ser determinada a partir do balanço molar (Eq. 3.2):

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{z \cdot R \cdot T} = \frac{P_2 \cdot (V_1 + V_2)}{z \cdot R \cdot T} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde:

$P_1$  = pressão inicial (atm);

$P_2$  = pressão final (atm);

$V_1$  = volume de dosagem (l)

$V_2$  = volume do reator (l)

$z$  = fator de compressibilidade dos gás;

$R$  = constante universal dos gases (atm.L/mol.K);

$T$  = temperatura (K).

A ocorrência de queda de pressão, com pressão final menor que  $P_2$ , é indicativo de que houve adsorção no material e a quantidade adsorvida é calculada a partir da pressão final de equilíbrio  $P_3$  (Eq. 3.3):

$$\Delta n = \frac{P_1 \cdot V_1}{z \cdot R \cdot T} = \frac{P_3 \cdot (V_1 + V_2)}{z \cdot R \cdot T} \quad \text{Eq. 3.3}$$

A definição das variáveis desta equação é a mesma descrita acima para a Eq. 3.2.

### 3.4.8 – Propriedades de permeação das membranas com gases puros

Os gases puros  $O_2$ ,  $N_2$  e  $CO_2$  (pureza >99% v/v, Praxair) foram utilizados nos ensaios de permeação a serem descritos neste tópico.

O desempenho da membrana através da determinação dos parâmetros permeabilidade e seletividade dos gases foi avaliado a partir do método de volume constante (BASU *et al.*, 2010). Nesta metodologia inicialmente é medida a espessura da membrana com o auxílio de um micrômetro. Então uma amostra da membrana (área de

5,94 cm<sup>2</sup>) é inserida na célula de permeação, sendo a mesma fechada posteriormente. Antes das permeações, os filmes eram submetidos à secagem a vácuo por 2 horas para eliminação de solvente residual remanescente.

No intuito de evitar a contaminação do sistema com gases remanescentes de outras análises, a saída da célula é submetida a vácuo para que todas as linhas estejam condicionadas para a avaliação de interesse. Na indisponibilidade da bomba, era realizada a permeação com o gás a ser testado, a 1 bar e por um período de 10 minutos para descontaminação das linhas.

Após a etapa de descontaminação do sistema, os gases foram alimentados no sistema de permeação a uma pressão constante, com a válvula de saída da célula fechada, para haver acúmulo dos mesmos, e a permeabilidade dos gases puros sendo determinada então a partir do aumento da pressão no lado do permeado (SILVA, 2009). Através de um milivoltímetro (Cole-Parmer, modelo 07356-12), este incremento foi convertido em sinal elétrico e a aquisição dos dados de corrente elétrica (S), correspondentes ao aumento da pressão da corrente de permeado com o tempo, é armazenada no sistema de aquisição Data logger (IQ Logger VmA-40). Estes dados então foram coletados a partir do software LogChart, possibilitando a comunicação entre o Data logger e o computador. Nos sistemas de permeação do laboratório de permeação PAM-CEGN os transdutores de pressão já disponibilizavam os dados em pressão, o que eliminava a etapa de conversão do sinal.

A partir da inclinação  $dS/dt$ , obtida com os dados dos testes de permeação, dos parâmetros  $dS/dP$ , cujo significado baseia-se na resposta do sinal elétrico com a variação da pressão de alimentação, e do volume do sistema ( $V_s$ ), parâmetros previamente determinados no procedimento de calibração do sistema (SILVA, 2016), foi possível calcular a permeabilidade dos gases de acordo com a expressão a seguir (Eq. 3.4):

$$P/l = \frac{dp}{dt} \cdot \left( \frac{V_s}{A \cdot \Delta P} \right) \cdot \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{amb} \cdot P_{CNTP}} \right) \quad \text{Eq. 3.4}$$

Onde:

$P$  = permeabilidade da membrana em Barrer ( $10^6 \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ );

$l$  = espessura da membrana (cm);

$dp/dt$  = variação da pressão manométrica do permeado com o tempo (cmHg/s);

$V_s$  = volume do sistema (cm<sup>3</sup>);

$A$  = área de permeação da célula (cm<sup>2</sup>);

$\Delta P$  = Delta de pressão manométrica através da membrana (cmHg);

$T_{CNTP}$  = temperatura nas condições normais de temperatura e pressão (K);

$T_{amb}$  = temperatura ambiente (K);

$P_{CNTP}$  = pressão nas condições normais de temperatura e pressão (cmHg).

O desenvolvimento da equação anterior se inicia a partir da Eq. 2.7, onde ocorre a determinação do fluxo volumétrico do gás através de uma membrana de espessura  $l$  (SILVA, 2016). Ao considerar que no lado do permeado seja possível admitir o comportamento de gás ideal, o fluxo nas condições normais de temperatura e pressão é determinado conforme a Eq. 3.5:

$$J = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \frac{dn}{dt} \left( \frac{T_{CNTP} \cdot R}{P_{CNTP}} \right) \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde:

$J$  = fluxo volumétrico do gás através da membrana (cm<sup>3</sup>(CNTP)/cm<sup>2</sup>.s);

$dV/dt$  = variação do volume de permeado com o tempo (cm<sup>3</sup>/s);

$A$  = área de permeação da célula (cm<sup>2</sup>);

$dn/dt$  = variação do número de mols do gás com o tempo (mol/s);

$T_{CNTP}$  = temperatura nas condições normais de temperatura e pressão (K);

$P_{CNTP}$  = pressão nas condições normais de temperatura e pressão (cmHg);

$R$  = constante universal dos gases (cmHg.cm<sup>3</sup>/mol.K).

A variação do número de mols pode ser determinada através da mesma consideração de comportamento de gás ideal no permeado, tal como segue:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V_s}{T_{amb} \cdot R} \quad \text{Eq. 3.6}$$

As definições de cada termo da Eq. 3.6 são idênticas ao descrito nas Eq. 3.4 e Eq. 3.5. A substituição das Eq. 3.5 e Eq. 3.6 na Eq. 2.7 resultará na Eq. 3.4.

A seletividade ideal das membranas ( $\alpha_{A/B}$ ) pôde ser determinada através da razão entre as permeabilidades dos gases A e B, conforme a Eq. 2.8 descrita no Capítulo 2 desta Tese. É válido ressaltar que as permeabilidades foram reportadas em Barrer.

Os testes de permeação foram realizados a uma pressão de alimentação manométrica igual a 4 bar e em temperatura ambiente. Os resultados de permeabilidade foram obtidos através da realização de análises em triplicata, com os valores sendo reportados como média dos resultados  $\pm$  erro padrão.

Um desenho esquemático da unidade, onde os testes para avaliação da permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas pode ser visualizado na Figura 3.6:

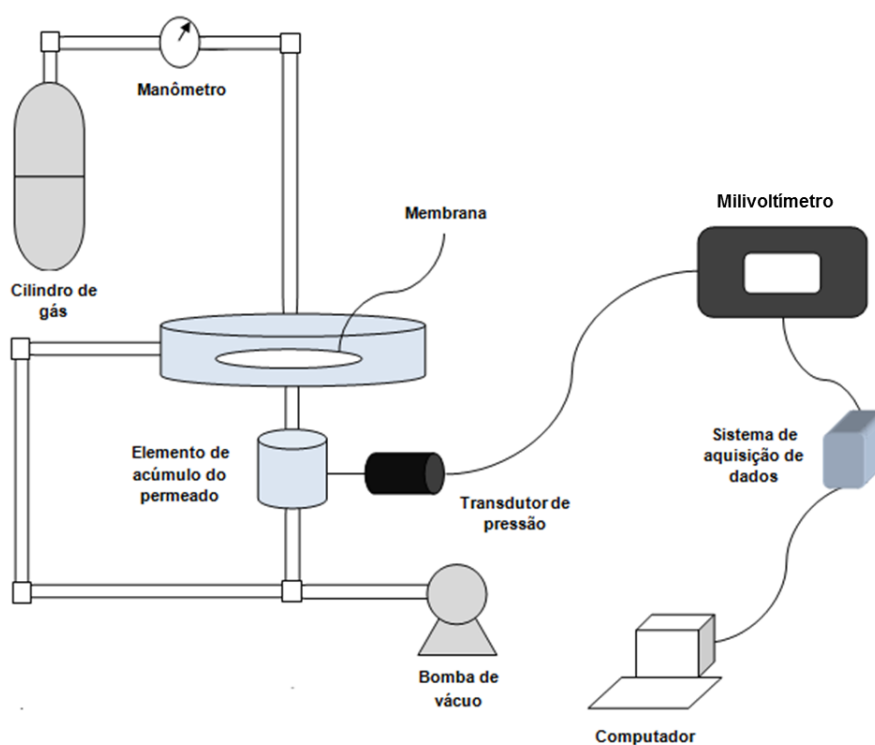


Figura 3.6 – Esquema de unidade para permeação de gases puros através de membranas.

Já no anexo C é descrito um modelo matemático simplificado que descreve o fluxo de gases através de membrana com geometria de fibra oca visando avaliar o desempenho estimado de membranas sintetizadas nesta Tese

### 3.4.9 – Propriedades de permeação das membranas com misturas gasosas

As misturas gasosas  $O_2/N_2$  e  $CO_2/N_2$  utilizadas nas avaliações de separação de misturas gasosa foram feitas a partir dos gases puros e respectivas especificações

detalhadas no tópico anterior. A unidade utilizada para o preparo das referidas misturas em cilindro é mostrada na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Esquema de unidade para preparo de misturas gasosas.

As concentrações das misturas produzidas  $O_2/N_2$  (24/76 v/v) e  $CO_2/N_2$  (23/77 v/v) e armazenadas em cilindros de 3l, foram escolhidas de forma a simular a composição do ar atmosférico e de gases exaustos (WU *et al.*, 2017).

No sistema de preparo de misturas, após a conexão das linhas de alimentação dos gases advindas do sistema central de abastecimento do laboratório, os gases foram injetados no cilindro conectado na unidade. Primeiramente foram alimentados os gases de menor pressão parcial ( $O_2$  e  $CO_2$ ) e então o cilindro foi preenchido até a pressão igual a 30 bar com o gás de maior concentração ( $N_2$ ). A presença de uma válvula de retenção no sistema impedia que houvesse retorno do cilindro para a unidade durante a troca da alimentação de gases.

Para a análise do permeado proveniente da separação  $O_2/N_2$ , com membranas integrais e mistas, foi utilizado o espectrômetro de massas Pfeiffer Omnistar, modelo GSD320. Anteriormente a realização das medidas de concentração, os fatores de calibração para os gases  $O_2$  e  $N_2$  foram obtidos e inseridos na biblioteca do *software* Quadera. Através dos mesmos, o sinal em Ampere reportado para cada gás poderia ser convertido em concentração. A calibração foi feita utilizando misturas de concentração conhecida, através do uso de controladores de vazão MKS, com validação das vazões em bolhometro, pois não havia controladores específicos para cada gás.

Após a calibração do equipamento para os gases de interesse, os testes de permeação foram realizados no sistema cuja configuração é mostrada na Figura 3.8.

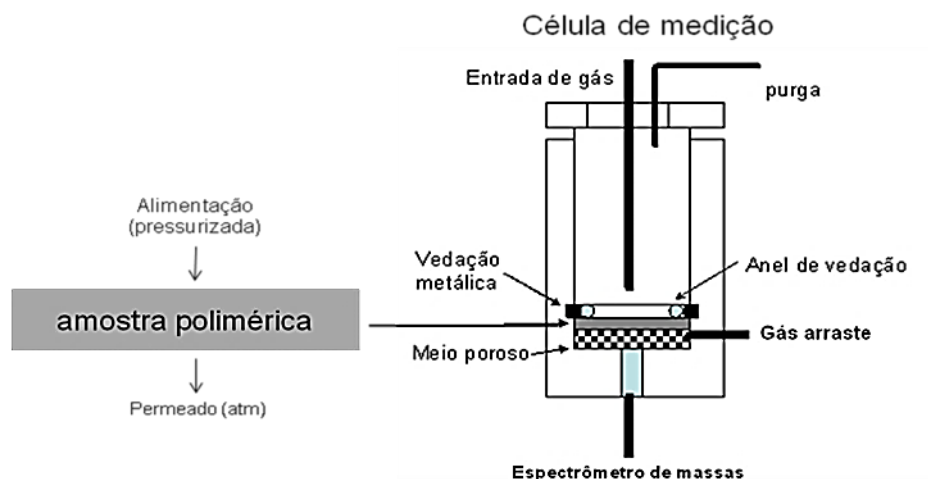


Figura 3.8 – Esquema de unidade para separação de misturas gasosas (AMARAL *et al.*, 2015).

O cilindro com a mistura  $O_2/N_2$  foi conectado na entrada da célula de permeação preparada. O hélio foi empregado como gás de arraste e por este motivo, sem a necessidade de acúmulo de volume de permeado para caracterização posterior, ou seja, com análises em tempo real, minimizando a ocorrência de erros experimentais. A vazão de hélio utilizada foi igual 48 ml/min para promover maior arraste do gás do permeado, favorecendo o aumento da força motriz para a separação do oxigênio. A pressão de teste foi igual a 5 bar, por dificuldade de controle na válvula em valores mais baixos, porém possibilitando a comparação dos resultados com os obtidos com gases puros (4 bar).

As concentrações determinadas nas avaliações foram obtidas mediante a estabilização do sinal do equipamento, após 2 horas de ensaio.

Em virtude da manutenção do espectrômetro de massas, a permeação com a mistura gasosa ( $CO_2/N_2$ ) foi realizada com o auxílio do cromatógrafo Micro CG Varian, modelo CP 4900. A coluna de separação utilizada no equipamento foi a da Agilent, modelo PorapLOT Q 10m. O hélio foi empregado como gás de arraste. Os parâmetros usados nas análises das alíquotas de permeado seguem na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Configuração utilizada nas análises por cromatografia gasosa.

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação</b>
Temperatura do forno (°C)	60
Pressão do gás de arraste (psi)	15
Tempo de injeção (s)	10

Para este equipamento também houve a necessidade de proceder a calibração, com a obtenção de uma curva de calibração com misturas de composições definidas, através do uso de controladores de vazão MKS, também com validação dos dados em bolhometro, o que permitiu associar cada área dos picos obtidos para o N<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> a uma determinada concentração. Diferentemente da separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com o auxílio do espectrômetro de massas, neste caso, como a permeabilidade em filmes densos simétricos é limitada, não foi utilizado gás de arraste para auxiliar a permeação, pois não haveria sensibilidade, através da curva de calibração obtida, para a determinação das concentrações de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. A cada três horas o permeado era acumulado na linha até a entrada do cromatógrafo e então ocorria a injeção da alíquota no equipamento. É válido ressaltar que antes de injeção das alíquotas, realizou-se o condicionamento da coluna com aquecimento da mesma a 120°C, com circulação de He por 2 horas para promover a remoção do volume residual de gases das análises anteriores. As análises foram feitas em triplicata.



# Capítulo 4: Resultados

## 4.1 – Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com maior relevância para a fundamentação desta Tese de Doutorado.

As avaliações foram divididas em quatro etapas principais, sendo a primeira correspondente à caracterização das membranas densas integrais, produzidas pela técnica de precipitação por evaporação do solvente, que teve como finalidade a seleção do polímero para síntese das membranas mistas. Os filmes em questão foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura, qualitativamente por EDS e termicamente para avaliação dos estágios de degradação por TGA. As propriedades de transporte para o fracionamento  $O_2/N_2$  foram avaliadas através de testes de permeação, com a determinação da seletividade ao oxigênio e da permeabilidade dos gases. Na etapa seguinte abordou-se a discussão acerca dos resultados obtidos com as caracterizações realizadas para as membranas mistas sintetizadas com os MOFs UiO-66, MIL-101 e MOF-177, incluindo o desempenho na separação de interesse para a escolha do par polímero-MOF a ser empregado em estudos de avaliação do efeito da concentração de MOF e da pressão no fracionamento  $O_2/N_2$ . A discussão sobre o impacto da permeação com mistura gasosa na seletividade  $O_2/N_2$  também foi apresentada. Por fim, a separação  $CO_2/N_2$  avaliada com gases puros e mistura gasosa como alimentação consta neste Capítulo.

## 4.2 – Avaliação de polímeros para síntese de membranas de matriz mista

Conforme relatado no Capítulo 2, alguns polímeros foram escolhidos por suas características necessárias ou associadas à seletividade da separação dos gases  $O_2/N_2$ , na primeira etapa e posteriormente, na separação  $CO_2/N_2$ .

Em relação à caracterização das membranas de poliuretano base éster e éter por microscopia eletrônica de varredura é possível observar que não houve a presença de defeitos nas membranas densas integrais de PU (Figura 4.1), sendo estas sintetizadas pela técnica de precipitação por evaporação de solvente após a alteração na metodologia

de secagem citada anteriormente (ANEXO A). As espessuras médias destas membranas se situaram em torno de 112-120  $\mu\text{m}$ .

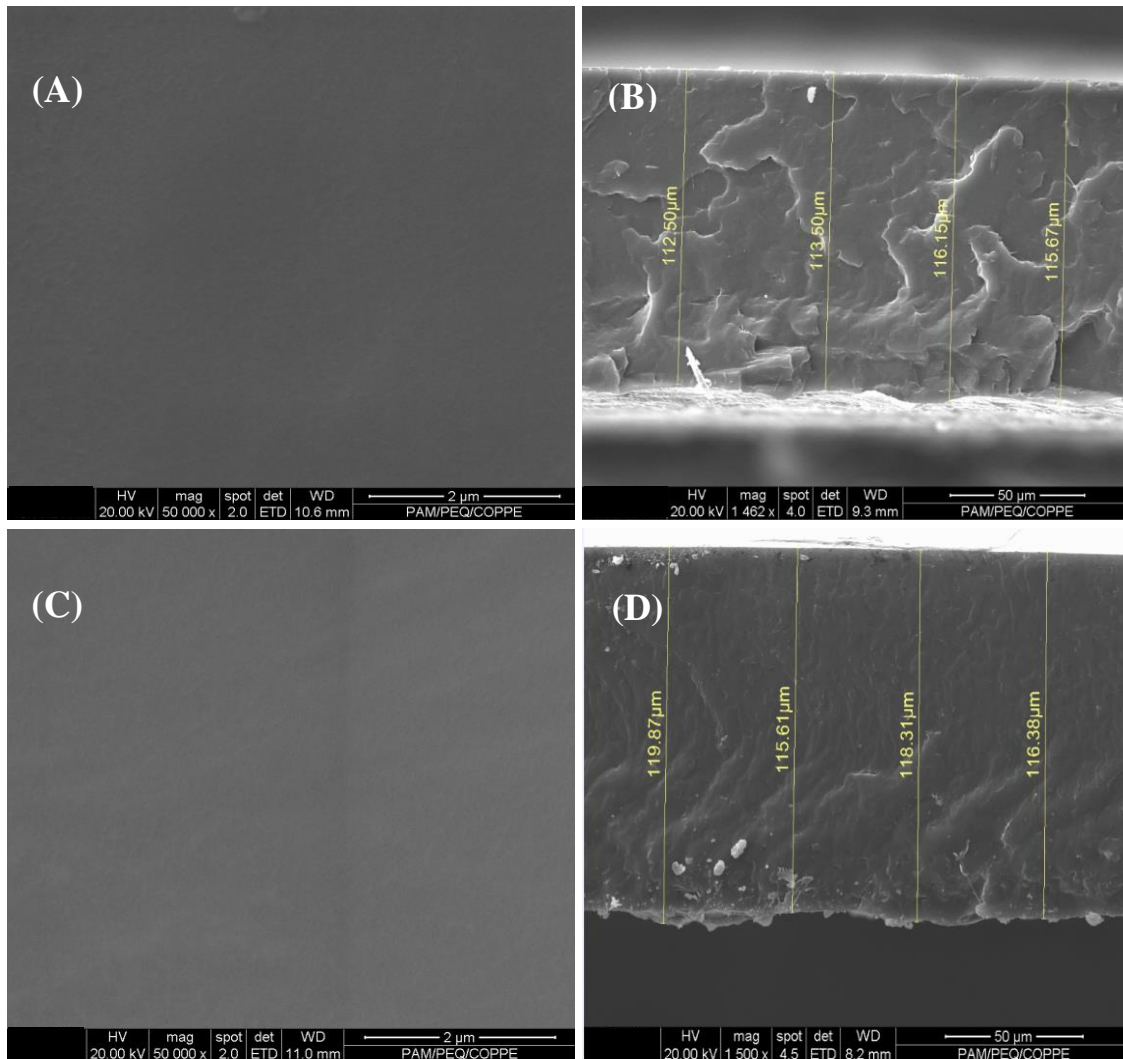


Figura 4.1 – Micrografias de MEV das membranas densas integrais de PU base éster e PU base éter. (A) Seção da superfície da membrana PU base éster (resolução = 2  $\mu\text{m}$ ); (B) Seção transversal da membrana PU base éster (resolução = 50  $\mu\text{m}$ ); (C) Seção da superfície da membrana PU base éter (resolução = 2  $\mu\text{m}$ ); (D) Seção transversal da membrana PU base éter (resolução = 50  $\mu\text{m}$ ).

Em relação à membrana de PDMS, de acordo com as fotomicrografias da superfície, não houve indícios de presença de poros, tal como segue na Figura 4.2 (A). Desta forma, assegura-se que o transporte de gases através da membrana, após a etapa de sorção, seria puramente difusivo. A micrografia da seção transversal da membrana sintetizada indicou uma espessura média em torno de 282  $\mu\text{m}$ , de acordo com a Figura 4.2 (B).

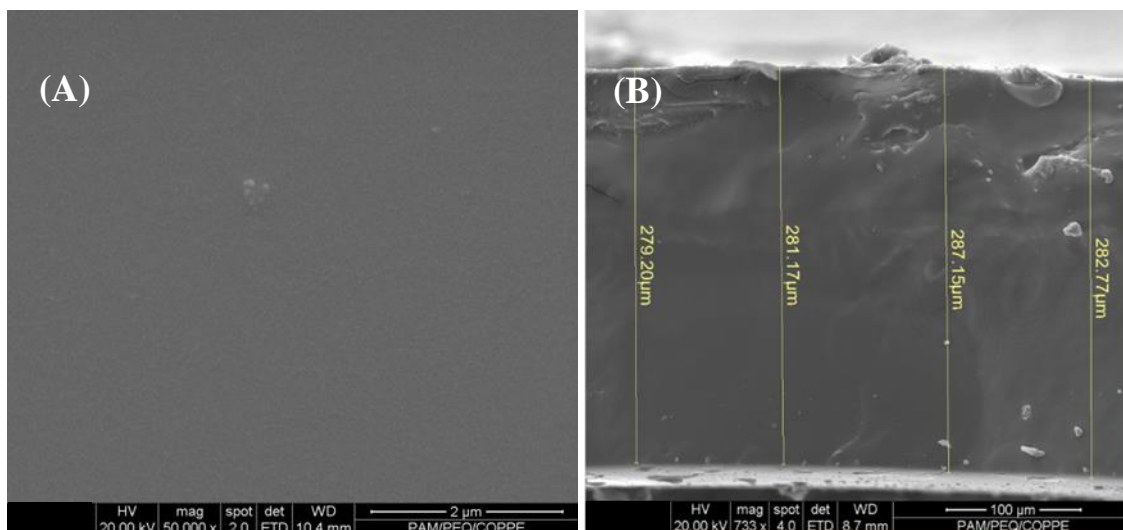


Figura 4.2 – Micrografias das membranas densas integrais de PDMS. (A) Seção superficial superior (resolução = 2 μm); (B) Seção transversal (resolução = 100 μm).

Em relação à membrana de PVA 3% m/m, obtida pela mesma metodologia de síntese dos filmes de PU e com espessura média próxima a 40 μm, verificou-se a presença de defeitos (bolhas) na estrutura da mesma, tanto na seção da superfície como na seção transversal, conforme Figura 4.3 (A) e 4.5 (B), provavelmente devido a uma secagem ineficiente, com o mesmo procedimento adotado para o PU base éter (ANEXO A).

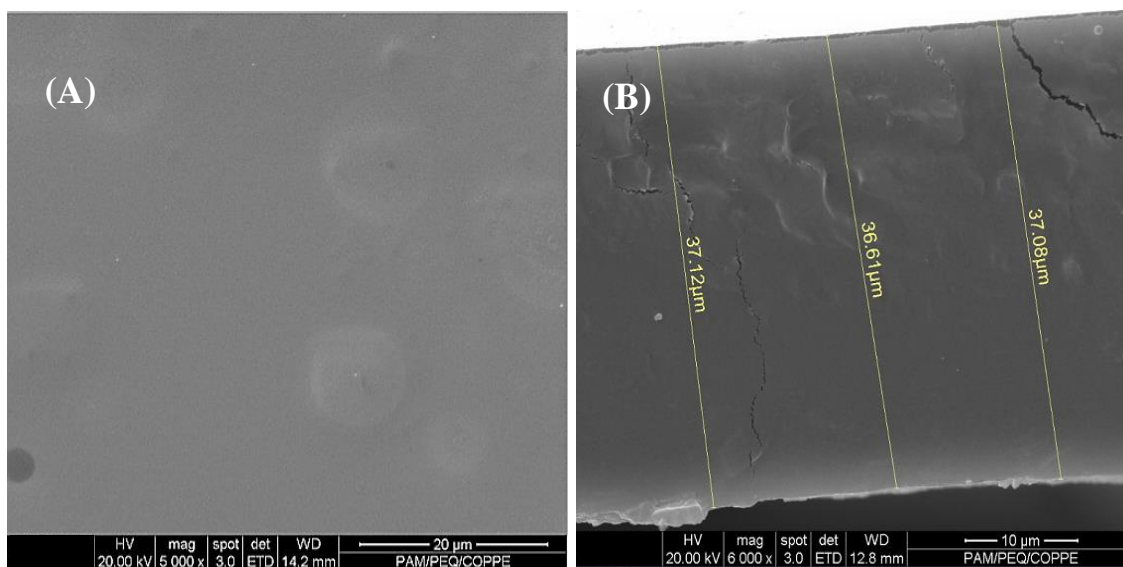


Figura 4.3 – Micrografias de MEV das membranas densas integrais de PVA. (A) Seção superficial superior (resolução = 20 μm); (B) Seção transversal (resolução = 10 μm).

O comportamento da degradação térmica das membranas integrais de PU, PDMS e PVA também foi avaliado para suportar a decisão de escolha do polímero a compor a estrutura das membranas mistas. As curvas correspondentes às perdas de

massa dos materiais com a elevação da temperatura podem ser visualizadas na Figura 4.4:

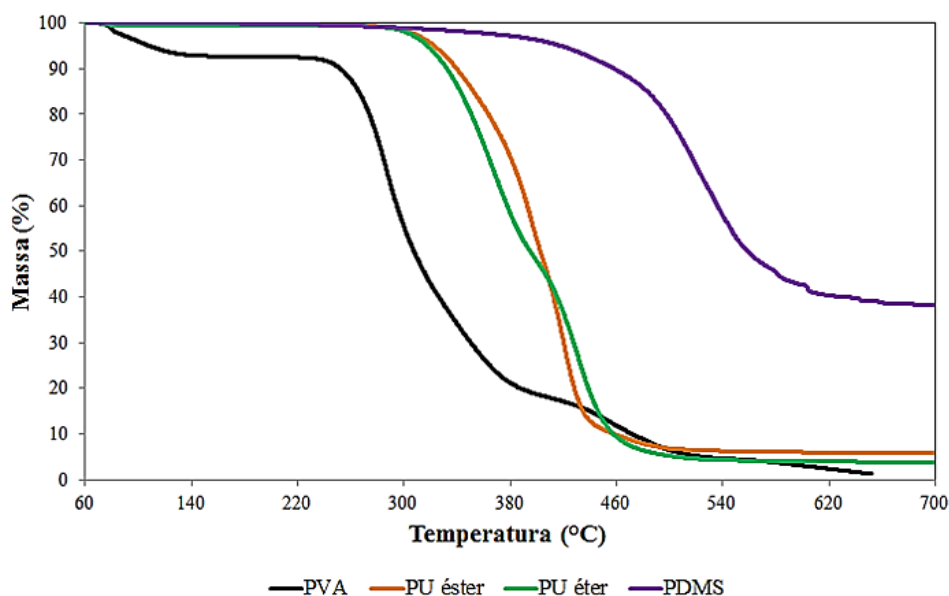


Figura 4.4 – Análise termogravimétrica das membranas integrais de PVA, PU base éster, PU base éter PDMS.

Em relação à membrana de PVA, cuja estrutura pode ser verificada na Figura 2.13, a primeira região onde há perda de massa significativa, em torno de 100°C, corresponde à perda de água (solvente) remanescente na estrutura da membrana. Segundo MACNEIL *et al.* (1997), o primeiro estágio de degradação, na região próxima a faixa de 227 até 350°C refere-se à perda dos grupos hidroxila. Então, próximo a 420°C ocorre uma reticulação térmica, sem perda significativa de massa e por fim, o terceiro estágio de degradação corresponde à perda de massa proveniente da cisão homolítica da cadeia principal. Através do termograma obtido para a membrana de PVA, foi possível observar os mesmos estágios de degradação presentes na literatura.

O comportamento dos filmes de poliuretano base éter e éster frente à degradação térmica é semelhante, conforme observado na Figura 4.4, sendo o processo iniciado em torno de 350°C e finalizado próximo a 450°C, com perda de massa entre 90 e 95%, em concordância com os dados de literatura (SADEGHI *et al.*, 2011). Nesta faixa de temperatura, podem ser observadas duas regiões com diferentes inclinações, que correspondem a duas perdas de massa por mecanismos distintos. O primeiro deve-se ao rompimento das ligações do grupo uretano, sendo este o grupo rígido da cadeia polimérica. Já o segundo mecanismo refere-se à decomposição térmica do segmento

flexível (poliéster/poliéter). A disposição dos segmentos rígido e flexível na cadeia polimérica do poliuretano pode ser visualizada na Figura 2.10.

De acordo com a análise termogravimétrica da membrana de PDMS, verifica-se que os processos termoxidativos predominam em torno de 380°C, envolvendo a oxidação de grupos metila. Posteriormente, ocorre a despolimerização do siloxano (BALLISTRERI *et al.*, 1984). É possível afirmar que de acordo com o termograma obtido para o filme de PDMS, com as respectivas regiões de degradação, há uma correspondência com o mesmo material relatado na literatura. A estabilidade térmica desta membrana, consideravelmente maior em relação às sintetizadas a partir dos demais polímeros, é decorrente da elevada energia de ligação associada ao caráter parcialmente iônico das ligações da cadeia principal (GALEMBECK *et al.*, 1995). Na Tabela 4.1, é possível verificar a diferença entre as energias das ligações C-C, equivalente às existentes em um polímero comum, e Si-O (PDMS), o que justifica a maior estabilidade térmica da membrana em questão.

Tabela 4.1 – Energias das ligações C-C e Si-O (ZUMDAHL *et al.*, 2007).

Ligação	Comprimento de ligação (pm)	Energia de ligação (kJ/mol)
C-C	154	347
Si-O	163	452

Na Tabela 4.2, é possível observar as principais temperaturas de degradação das membranas densas integrais sintetizadas:

Tabela 4.2 – Temperaturas de degradação térmicas das membranas sintetizadas de PVA, PDMS, PU éster, PU éter. Td 5% = temperatura de degradação com 5% de perda de massa; Td 50% = temperatura de degradação com 50% de perda de massa; Td 90% = temperatura de degradação com 90% de perda de massa.

Membrana	Perda de massa (%)		
	Td 5% (°C)	Td 50% (°C)	Td 90% (°C)
PVA	108	307	471
PDMS	417	558	> 700
PU éster	322	402	458
PU éter	317	395	457

Deve-se salientar que, conforme citado no Capítulo 2, no preparo das membranas de matriz mista contendo MOF pode ser necessária uma etapa de tratamento térmico visando retirar o solvente presente nos poros do MOF. A temperatura adequada para este tratamento depende da interação entre o solvente da solução polimérica e os poros do MOF, podendo demandar temperaturas elevadas, o que requereria elevada estabilidade à degradação por temperatura do polímero para a realização de um tratamento térmico. Na Figura 4.4, pode-se verificar que em temperaturas próximas a 230°C, iniciou-se a degradação térmica do PVA, ou seja, dependendo da temperatura de ativação do MOF, que seria uma primeira estimativa para tratamento da membrana, este polímero não seria o mais indicado para ser empregado como matriz em membranas compósitas. Como referência, a ativação do MOF UiO-66 para desobstrução dos poros é realizada em temperaturas na faixa de 180-250°C (LEITE, 2013, MARTINS, 2017). Desta forma, optou-se por não prosseguir com a utilização deste material.

A partir dos dados da Tabela 4.2, verifica-se que a membrana densa de PDMS apresenta de fato a maior estabilidade térmica em virtude de suas temperaturas de degradação serem maiores em relação às das demais membranas, para a mesma perda de massa. A necessidade de um tratamento térmico da membrana para remoção de solvente do interior dos poros do MOF favoreceria a opção pela síntese de membranas mistas com o PDMS. Sobre os filmes de poliuretano, os mesmos também apresentam elevada resistência térmica, ainda sendo menor que a da membrana de PDMS, porém possivelmente suficiente para permitir o tratamento pós-síntese das membranas mistas.

A última caracterização realizada para escolha do polímero a constituir a matriz das membranas mistas foi a avaliação do desempenho dos filmes de PU e PDMS para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, como pode ser verificado na Tabela 4.3. Os testes foram realizados com gases puros, pressão de alimentação igual a 4 bar e em temperatura ambiente.

Tabela 4.3 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 4 bar e 25°C  
P<sub>O<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do oxigênio; P<sub>N<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do nitrogênio;  $\alpha_{ideal}$  = seletividade ideal.

<b>Membrana</b>	<b>P<sub>O<sub>2</sub></sub> (Barrer)</b>	<b>P<sub>N<sub>2</sub></sub> (Barrer)</b>	<b><math>\alpha_{ideal}</math> (P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>N<sub>2</sub></sub>)</b>
PDMS	628 ± 17	295 ± 27	2,2 ± 0,1
12% PU éster/THF	2,4 ± 0,2	0,6 ± 0,1	4,0 ± 0,4
12% PU éter/THF	2,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1	4,1 ± 0,5

A membrana densa de PDMS apresentou os maiores valores de permeabilidade para os gases oxigênio e nitrogênio em relação aos demais materiais, sendo estes dados compatíveis com os existentes na literatura, onde se reporta a permeabilidade do oxigênio sendo 600 Barrer e do nitrogênio igual a 280 Barrer em um filme constituído pelo mesmo polímero (BLUME *et al.*, 1991). Tal fato é justificado pela elevada mobilidade segmental das cadeias devido à baixa energia de rotação em torno do eixo Si-O, além da grande variabilidade nos ângulos das ligações, conforme discussão anterior. No entanto, a seletividade ideal referente à separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> apresentou o menor valor dentre as três membranas, o que também é esperado visto que a condensabilidade dos dois gases é similar, em virtude da proximidade entre suas temperaturas críticas, e deste modo não haveria uma sorção seletiva potencial ao oxigênio na membrana para esta mistura. Outro fato a ser evidenciado é que a elevada permeabilidade dos gases, em geral, através deste material poderia diluir o efeito da contribuição do MOF no transporte seletivo das moléculas (KOROS *et al.*, 2009).

As membranas integrais de poliuretano, base éter e éster, apresentaram permeabilidades para os gases de interesse consideravelmente menores em relação à membrana de PDMS. A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal, como o anel benzênico, atribui restrição ao movimento dos segmentos de cadeia, o que implica a redução da difusividade das moléculas na membrana, impactando a permeabilidade através da mesma. A presença de grupos polares, como o grupo uretano, nas macromoléculas poliméricas tende a aproximá-las mais fortemente entre si, favorecendo o aumento das forças secundárias que também restringem a movimentação das cadeias (CANEVAROLO, 2002). Visto que os polímeros PU base éter e éster utilizados na síntese das membranas apresentam em suas cadeias poliméricas tanto anéis benzênicos como os grupos uretanos, é esperado que a maior restrição dos movimentos dos segmentos de cadeia resultará em menores permeabilidades. Entretanto, deve-se destacar que a difusão através das cadeias dos filmes de PU não é seletiva o suficiente para separar moléculas com dimensões semelhantes, tais como o oxigênio e nitrogênio, de modo a produzir correntes com elevada pureza no gás de interesse.

Neste cenário, diante das caracterizações realizadas, o poliuretano foi escolhido para a síntese das membranas de matriz mista constituídas pelos MOFs UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) e MOF-177 (Zn), pois além de possuir elevada resistência térmica, com considerável mobilidade dos segmentos de cadeia, é capaz de prover permeabilidade

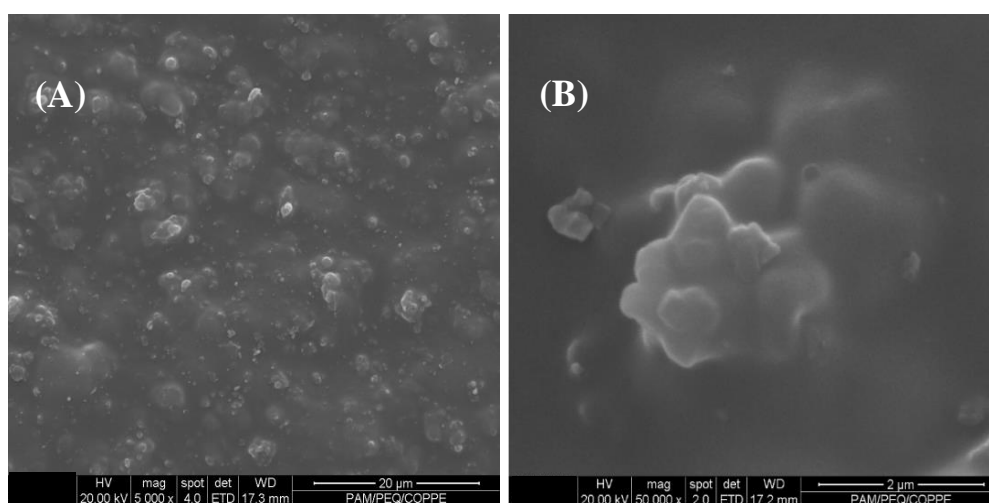
favorável para o oxigênio sem mascarar o efeito da seletividade propiciado pela presença dos MOFs na matriz da membrana. Entre o poliuretano base éter e o PU base éster, optou-se por sintetizar as membranas compósitas com o primeiro polímero em virtude de este apresentar maior permeabilidade ao oxigênio, sem impacto na seletividade, como reportado na literatura (BASF, 2011).

### 4.3 – Membranas de matriz mista para separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

De acordo com a opção pelo poliuretano base éter, foram sintetizadas membranas de matriz mista contendo os MOFs escolhidos com foco na avaliação da separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Nos próximos tópicos serão mostrados os resultados das caracterizações morfológicas, térmicas e de desempenho para estas membranas.

#### 4.3.1 – Análise das membranas mistas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da membrana compósita contendo 28% m/m do MOF UiO-66 (Zr) dispersos em uma matriz polimérica contendo poliuretano base éter (12% m/m) podem ser observadas na Figura 4.5 (A), (B) e (C):





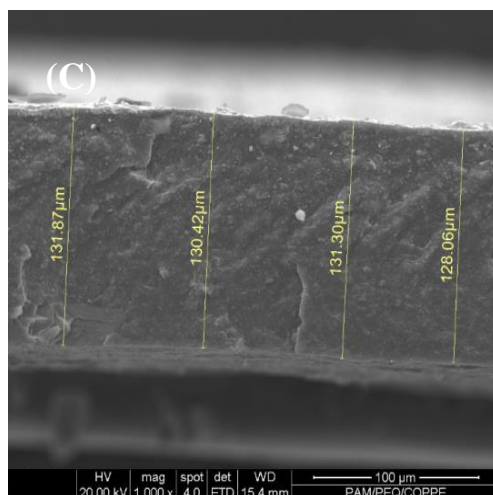


Figura 4.5 – Micrografias da membranas de matriz mista 28% m/m UiO-66/PU base éter. (A) Seção superficial (resolução = 20  $\mu\text{m}$ ); (B) Seção superficial (resolução = 2  $\mu\text{m}$ ); (C) Seção transversal (resolução = 100  $\mu\text{m}$ ).

De acordo com as micrografias apresentadas, não foi constatada a presença de vazios na interface partícula-polímero. A natureza híbrida do MOF, constituído por íons metálicos e ligantes orgânicos, permite o controle da interação na interface citada, sendo a mesma facilitada uma vez que estes ligantes possuem maior afinidade com a matriz polimérica, minimizando a ocorrência de vazios (ZORNOZA *et al.*, 2013). Apesar da dispersão do MOF no polímero tanto na superfície como na seção transversal ser satisfatória, pôde-se constatar também a presença de aglomerados de partículas ao longo da superfície da membrana. Tal fato poderia limitar o desempenho da membrana na separação de gases dada a menor área disponível de MOF para o fracionamento desejado, além da possibilidade de formação de caminhos preferenciais não seletivos no interior do aglomerado.

As micrografias obtidas para a membrana de matriz mista constituída por 28% m/m MIL-101 em PU base éter (12% m/m), do mesmo modo, permitiram observar a influência da porção orgânica da partícula na interação entre ambos os materiais. Igualmente não se observam vazios na interface MOF-polímero, de acordo com a Figura 4.6 (A), (B) e (C). A presença de aglomerados na membrana mista contendo o MIL-101 (Cr) foi menos pronunciada em relação ao compósito contendo o MOF UiO-66 (Zr), indicando a presença da estrutura romboédrica do cristal, conforme visto na Figura 4.6 (B), em acordo com a literatura (FÉREY *et al.*, 2005).

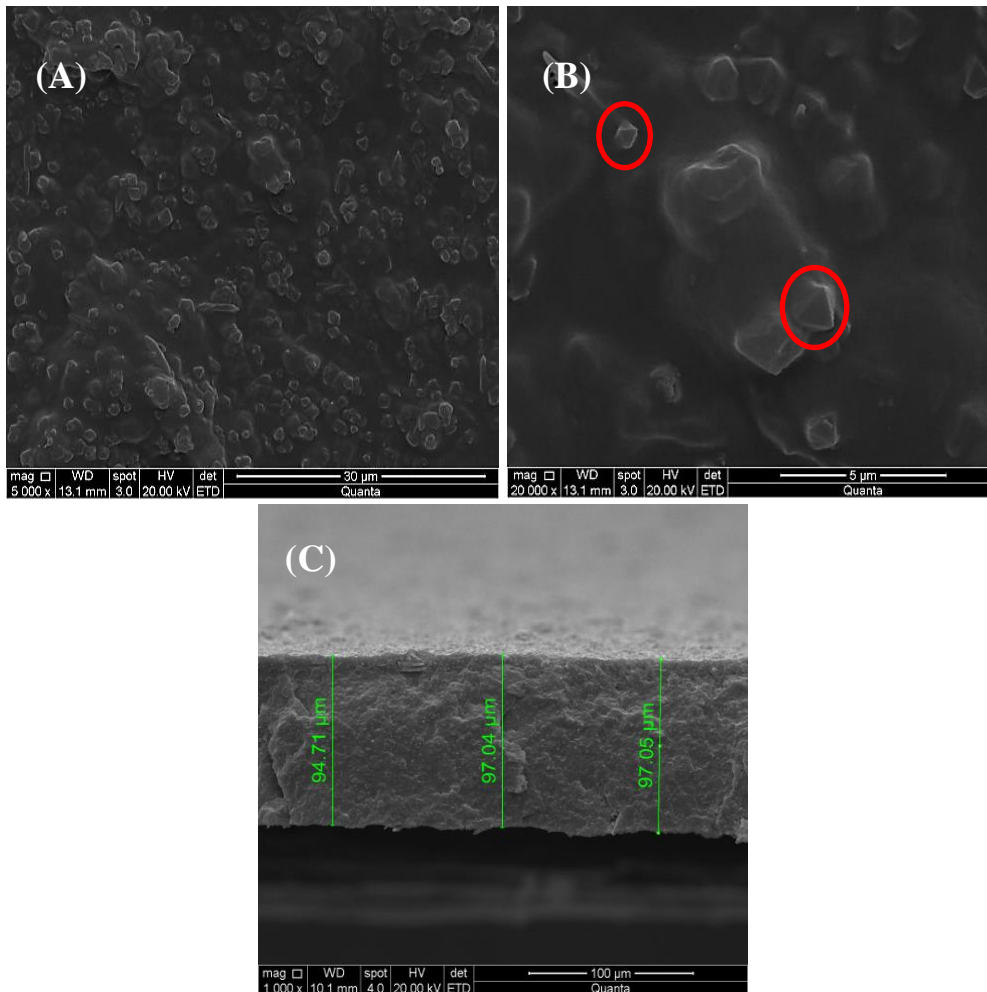


Figura 4.6 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista 28% m/m MIL-101/PU base éter. (A) Seção superficial (resolução = 30 µm); (B) Seção superficial (resolução = 5 µm) e destaque para a estrutura do cristal do MOF; (C) Seção transversal (resolução = 100 µm).

A membrana mista composta pelo MOF-177 (20% m/m) disperso em poliuretano base éter (12% m/m) também foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.7). Diferentemente das demais membranas mistas apresentadas, o filme com o MOF-177 foi sintetizado com uma menor concentração de partícula já que com 28% m/m não foi possível dispersá-lo uniformemente.

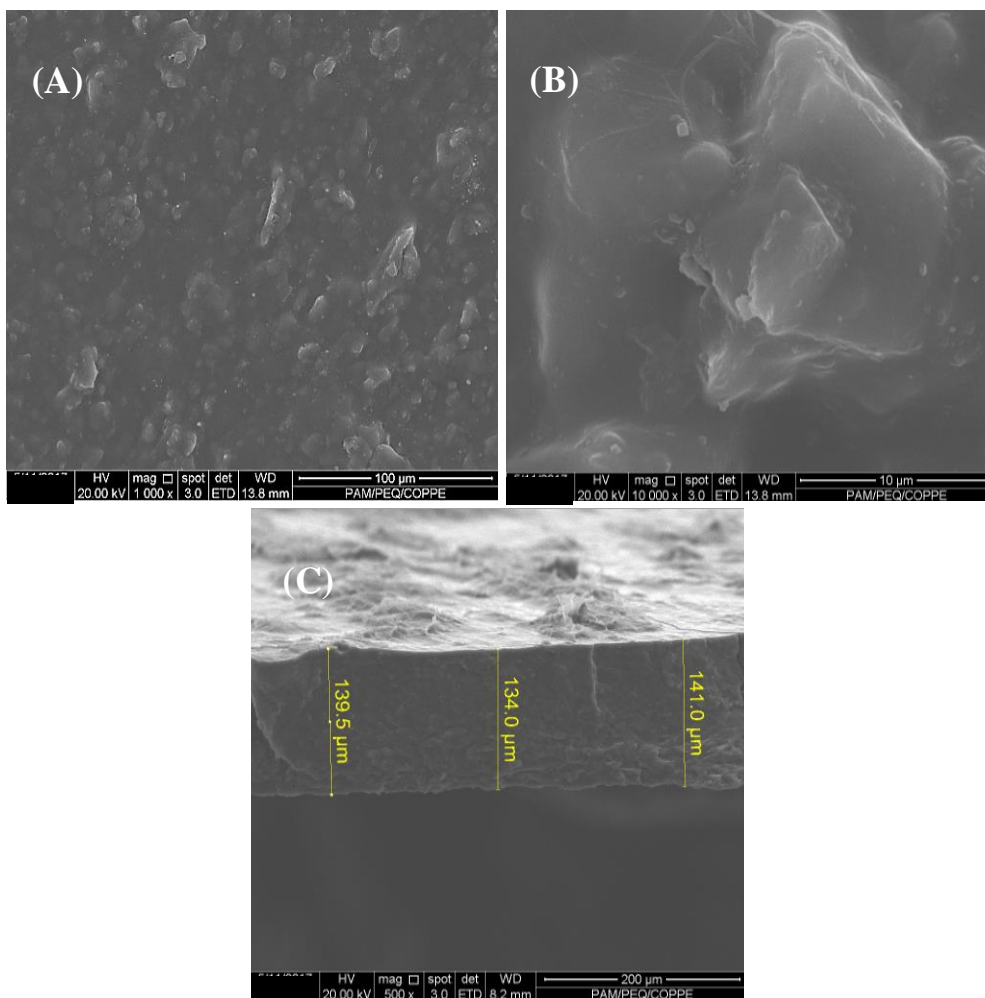


Figura 4.7 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista 20% m/m MOF-177/PU base éter (A) Seção superficial (resolução = 100 µm); (B) Seção superficial (resolução = 10 µm); (C) Seção transversal (resolução = 200 µm).

Comparando-se com as imagens obtidas das membranas contendo os MOFs UiO-66 e MIL-101, as micrografias da matriz de PU com o MOF-177 do mesmo modo não possuem defeitos aparentes na interface partícula-polímero, o que sugere a compatibilização adequada entre os materiais. A presença de aglomerados também é perceptível na superfície da membrana. Estes resultados indicam a necessidade de um estudo acerca do aperfeiçoamento da metodologia *priming* para dispersão de partículas com estruturas complexas, tais como os MOFs em soluções poliméricas.

A técnica de micro análise por EDS também foi utilizada nestas membranas através do mapeamento dos metais característicos dos MOFs presentes nas amostras, que é mostrado na Figura 4.8.

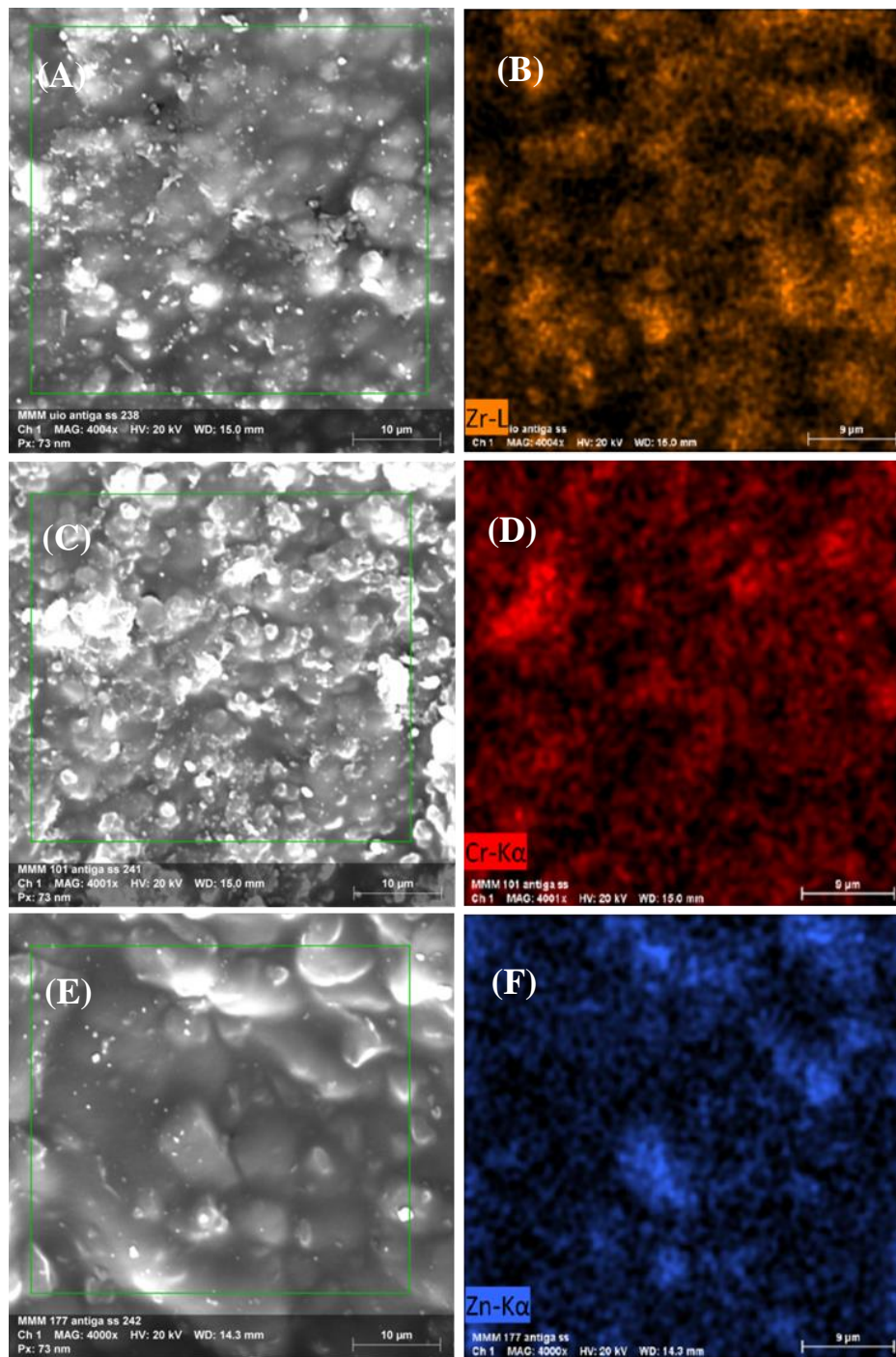


Figura 4.8 – Micrografias da superfície das membranas e respectivos mapeamentos com identificação dos metais constituintes dos MOFs dispersos nas matrizes. (A) e (B): membrana de matriz mista 28% m/m UiO-66/PU base éter (metal = Zr); (C) e (D): membrana de matriz mista 28% m/m MIL-101/PU base éter (metal = Cr); (E) e (F): membrana de matriz mista 20% m/m MOF-177/PU base éter (metal = Zn). Resolução das imagens = 9-10  $\mu\text{m}$ .

Em geral, as regiões mais claras no mapeamento do EDS, como observado nas Figuras 4.10 (B), (D) e (F) representam as áreas de maior concentração do elemento destacado e na comparação da avaliação qualitativa das três membranas mistas, observa-se que a membrana contendo o MOF MIL-101 apresenta menos regiões de elevada concentração do metal específico (Cr), o que poderia indicar dispersão mais favorável deste na matriz polimérica de PU.

É válido ressaltar que a análise por espectroscopia de energia dispersiva permite também quantificar a composição da amostra avaliada, por exemplo, do MOF sintetizado. Contudo, o volume de interação, correspondente à região onde o feixe de elétrons incide na amostra para realização da microanálise, poderia englobar também uma fração do polímero presente na membrana, e então, a composição resultante da região selecionada não seria referente apenas ao MOF, mas também ao polímero.

A análise por microscopia também foi realizada com os MOFs, cujas micrografias estão disponibilizadas na Figura 4.9. Comparando-se o UiO-66 e o MIL-101, o último apresenta-se com menor aglomeração, sendo possível observar os cristais individualmente, como verificado para a membrana mista constituída por este material. De acordo com estudos acerca da aglomeração dos cristais do UiO-66, o uso de moduladores como ácido fórmico, ácido benzoico ou ácido fluorídrico podem minimizar a formação aglomerados de partículas deste material (HAN *et al.*, 2015).

Os cristais do MOF-177 mostram-se maiores e sem geometria definida, em acordo com trabalhos reportados na literatura (LI *et al.*, 2007, SANTOS *et al.*, 2019), o que limitaria o uso em membranas anisotrópicas com pele densa de baixa espessura, além da dificuldade de dispersão de partículas maiores na matriz polimérica pela menor área de contato.

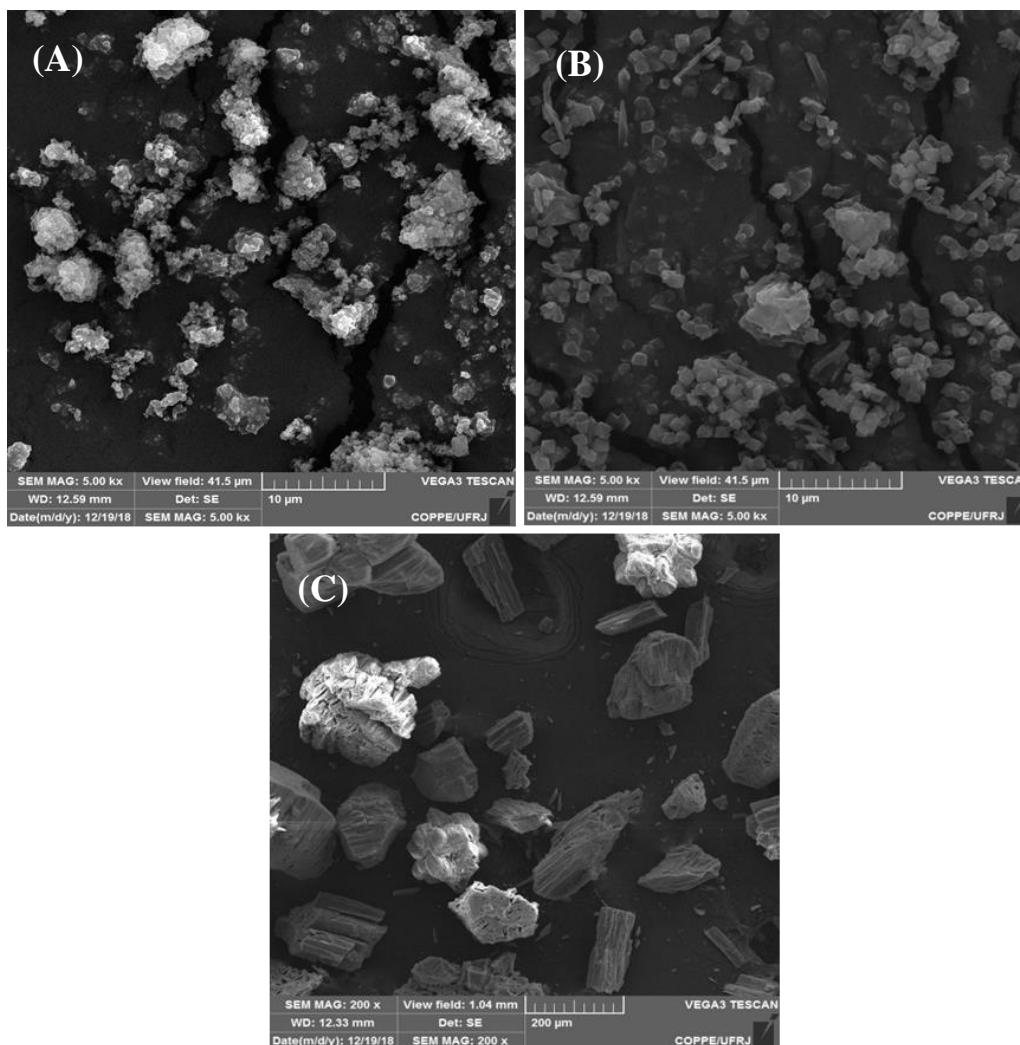


Figura 4.9 – Micrografias dos MOFs. (A) UiO-66 (resolução = 10 μm), (B) MIL-101 (resolução = 10 μm) e (C) MOF-177 (resolução = 200 μm).

#### 4.3.2 – Análise das membranas mistas por difração de raios-X (DRX)

A estrutura do poliuretano, dos MOFs e das respectivas membranas de matriz mistas foi caracterizada por difratometria de raios X. No difratograma presente na Figura 4.10 é possível verificar a presença dos picos característicos do UiO-66 em  $2\theta$  igual a  $7,5^\circ$  e  $8,7^\circ$ , em concordância com dados de literatura (CAVKA *et al.*, 2008, ANJUM *et al.*, 2015). Estes picos estão relacionados aos índices de Miller (111) e (002), respectivamente, como citado por DAVID *et al.* (2015) para definição dos planos cristalográficos do material. Sobre o filme de poliuretano, o halo amorfo presente no intervalo de  $2\theta$  entre  $16$  e  $24^\circ$  corresponde a mistura da estrutura ordenada relativa ao segmento rígido e a estrutura desordenada do segmento flexível (JING *et al.*, 2016). No que se refere à membrana mista, os picos característicos do MOF não são observados



como esperado, o que é consequência da heterogeneidade da amostra, tendo-se provavelmente analisado uma região deficiente em partículas.

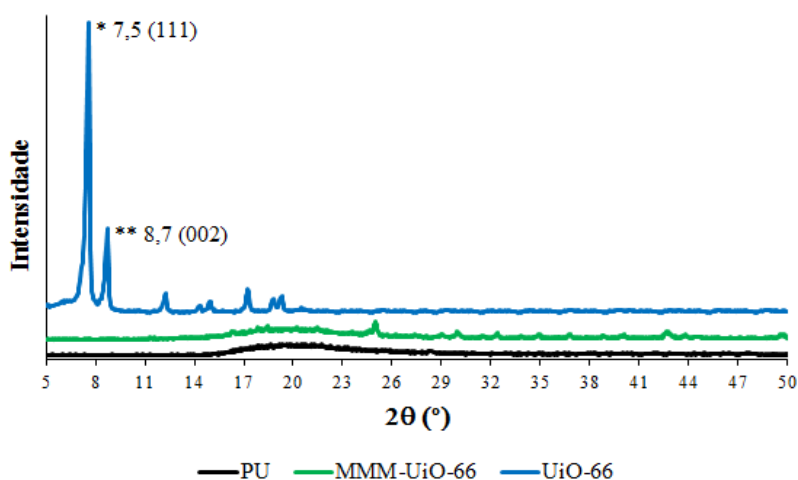


Figura 4.10 – Difratomogramas de raios X do UiO-66, membrana de PU e MMM-UiO-66 (28% m/m).

Na Figura 4.11, os picos característicos do MIL-101 situados em  $2\theta$  igual 8,5 e 9, em acordo com relatos anteriores (FÉREY *et al.*, 2005, NASERI *et al.*, 2015), correspondem ao planos representados pelos índices (135) e (195), respectivamente (LUQUE *et al.*, 2018).

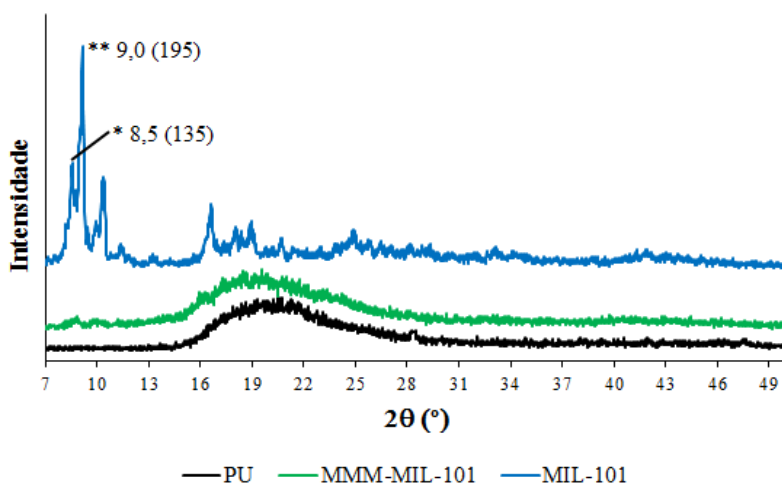


Figura 4.11 – Difratomogramas de raios X do MIL101, membrana de PU e MMM-MIL-101 (28% m/m).

Todavia, diferentemente do verificado para a membrana de matriz mista contendo o UiO-66, na Figura 4.12 ainda que em baixa intensidade, pode-se observar na região de  $2\theta$  entre 8 e  $10^\circ$  os picos do MIL-101 mostrados no difratograma do mesmo. A redução da intensidade e o deslocamento dos picos provavelmente se devem à incorporação do PU ao interior dos poros do MOF, promovendo parcialmente a alteração da orientação atômica no plano cristalino (SAHA *et al.*, 2008).

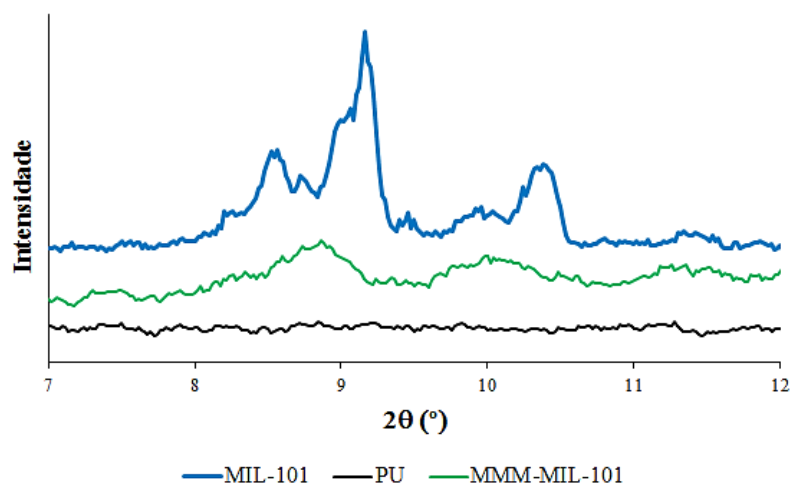


Figura 4.12 – Difratogramas de raios X do MIL-101, da membrana de PU e MMM-MIL-101 (28% m/m).

A estrutura cristalina do MOF-177 é confirmada através de análises de DRX pela presença de picos em  $2\theta$  igual 5,2 e 10,8 (LI *et al.*, 2007), cujos planos são representados pelos índices (200) e (220), respectivamente (SANTOS *et al.*, 2019). Apesar de estes picos estarem presentes no difratograma do MOF (Figura 4.13), observa-se também a existência de um halo a partir de  $2\theta$  igual a  $13^\circ$ , indicando que parte do material está na forma amorfa, assim como observado por Li *et al.* (2007) quando o material é exposto à umidade.

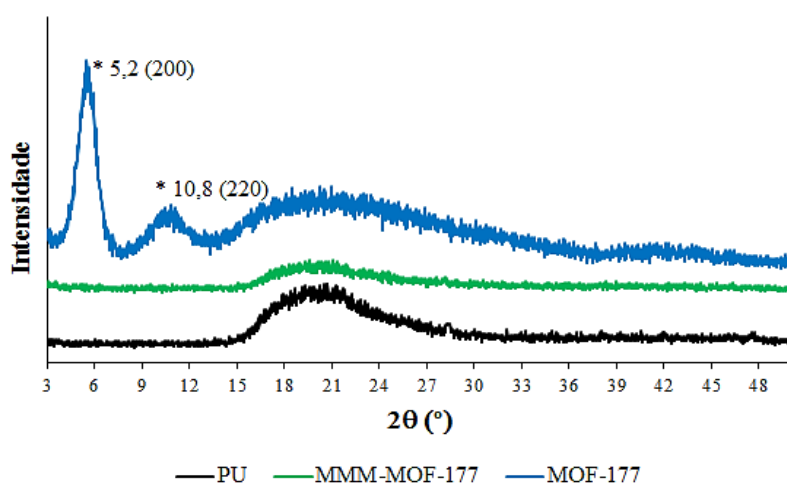


Figura 4.13 – Difratogramas de raios X do MOF-177, membrana de PU e MMM-MOF-177 (20% m/m).

Na membrana mista, tal qual verificado na MMM-UiO-66 (28% m/m), os picos referentes ao MOF não puderam ser identificados. Além da questão da deficiência na dispersão do material na matriz polimérica, há possibilidade de degradação da estrutura cristalina do MOF-177 na presença de umidade (Li *et al.*, 2007) e considerando que a evaporação da solução polimérica não foi realizada em ambiente inerte, é possível que



esta degradação tenha ocorrido na síntese da membrana de matriz mista. É válido destacar que diferentemente do MOF-177, o UiO-66 e MIL-101 são consideravelmente estáveis na presença de umidade (BURTCH *et al.*, 2014).

#### 4.3.3 – Análise das membranas mistas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do filme de PU, do MOF UiO-66 e da membrana de matriz mista constituída por ambos os materiais estão presentes na Figura 4.14. Em relação ao poliuretano, tanto na membrana constituída apenas por este material como na membrana compósita, as bandas características do polímero podem ser identificadas. A banda em  $3300\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento do N-H do grupo uretano e na região de  $1700\text{-}1730\text{cm}^{-1}$ , encontram-se as bandas referentes aos estiramentos das carbonilas da cadeia polimérica. (GHALEI *et al.*, 2007).

No espectro na região do infravermelho da membrana mista podem ser observadas as bandas entre  $1380\text{-}1440\text{cm}^{-1}$  e  $1580$  e  $1600\text{cm}^{-1}$ , características dos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação COO do grupo carboxilato do ligante ácido tereftálico, respectivamente. A presença das bandas na membrana compósita referentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação Zr-O em  $780$  e  $660\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, são referentes à estrutura do UiO-66 (CAVKA *et al.*, 2008, RIBEIRO, 2014).

Neste contexto, pode-se considerar que não houve mudança nos modos vibracionais das ligações químicas presentes nos materiais, indicando que a estrutura do MOF não foi alterada após a síntese das MMMs, o que é esperado em virtude da natureza supramolecular estável deste material.

A banda presente na região próxima a  $3380\text{cm}^{-1}$  é produto do estiramento da ligação O-H do etanol, solvente utilizado na ativação do MOF (RIBEIRO, 2014) e da água fisissorvida e condensada nos poros pelo contato com a umidade do ar.

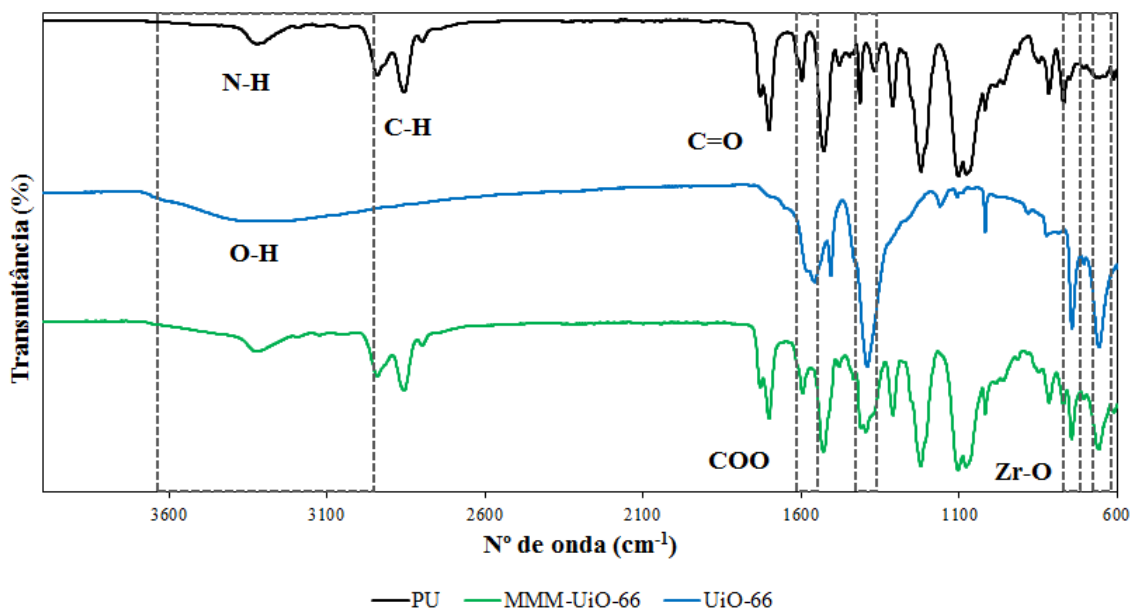


Figura 4.14 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, UiO-66 e MMM-UiO-66 (28% m/m).

No espectro da membrana mista contendo o MIL-101 (28% m/m) na matriz polimérica de poliuretano, as bandas características do polímero descritas anteriormente podem ser identificadas na Figura 4.15, tal como esperado. No que se refere às bandas que caracterizam a partícula como MIL-101, situadas em  $1420$  e  $1620\text{cm}^{-1}$ , estas são correspondentes aos estiramentos vibracionais simétrico e assimétrico da ligação COO, respectivamente, as mesmas também estão presentes no espectro da membrana compósita. Tal fato pressupõe que durante o processo de síntese do filme compósito não houve degradação do MOF.

A presença da banda na faixa de  $3700\text{-}3200\text{cm}^{-1}$  no espectro do MOF corresponde à sobreposição do estiramento da ligação OH da água e do estiramento da ligação OH em ponte com o íon cromo (III) (RIBEIRO, 2015).

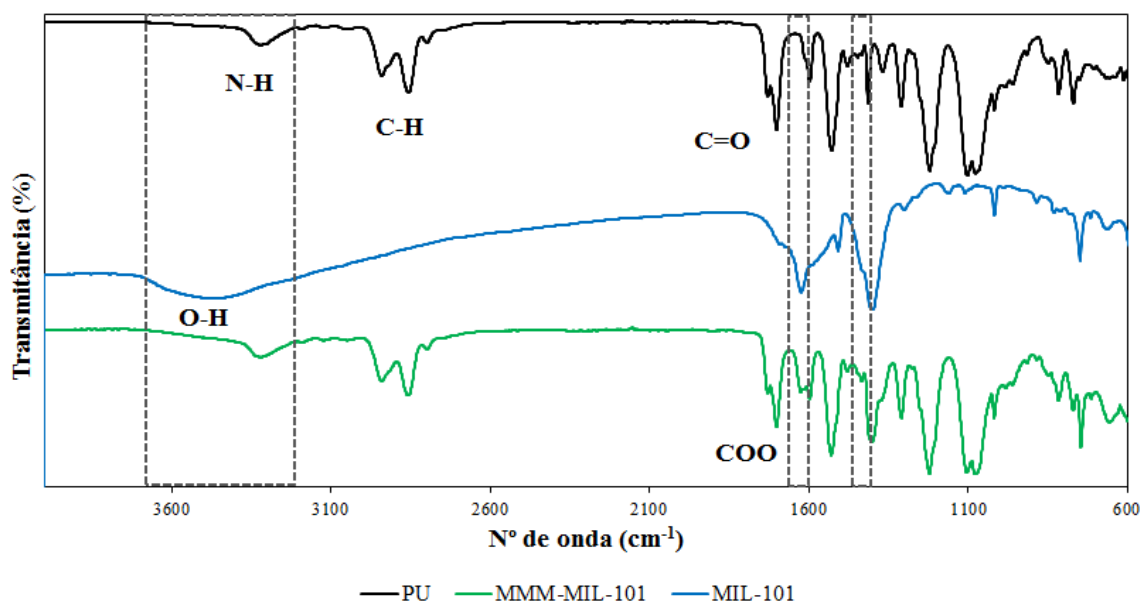


Figura 4.15 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, MIL-101 e MMM-MIL-101 (28% m/m).

Diferentemente do que foi pontuado para as membranas contendo os MOFs UiO-66 e MIL-101, não foi possível identificar as bandas características do MOF-177 no espectro do filme misto, que estão próximas a  $1600$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  e correspondem as frequências de vibração do estiramento da ligação O-C-O, confirmando a presença do ligante na rede do MOF (YANG *et al.*, 2013). Apenas as bandas do poliuretano são perceptíveis no espectro (Figura 4.16).

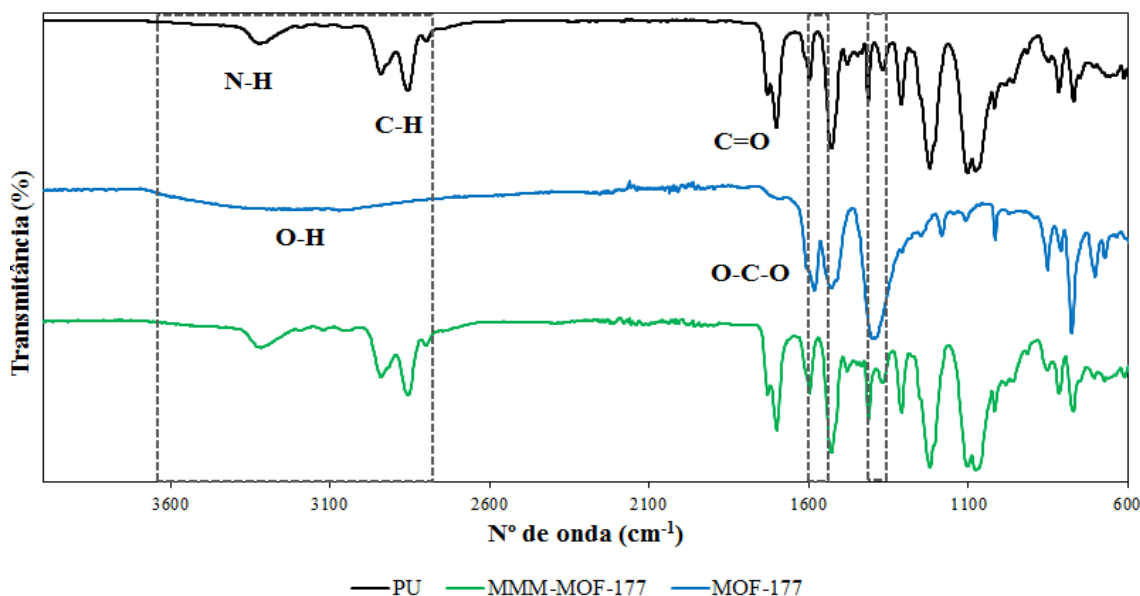


Figura 4.16 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, MOF e MMM-MOF-177 (20% m/m).

Conforme mencionado anteriormente, a presença de água, até mesmo na forma de umidade, é capaz de promover a decomposição da rede cristalina do material ainda que a exposição seja por um curto período. GREATHOUSE *et al.* (2006) reportaram em seu trabalho os resultados de simulação molecular da interação entre a água e o MOF-5, cujo *cluster* Zn<sub>4</sub>O é o mesmo do MOF-177. A hipótese relatada pelos autores é que a energia de ligação entre os íons Zn e os átomos de oxigênio da água seria similar à energia existente na ligação Zn-O do MOF, o que favoreceria a entrada de moléculas de água e consequente ruptura da rede do MOF. O mecanismo proposto para a reação, desconsiderando a reação de hidrólise, seria:



Onde:

BDC = 1,4-benzenodicarboxilato

Segundo o trabalho, ligações de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio da água e o átomo de oxigênio do *cluster* podem ser formadas, o que alteraria a identidade composicional do MOF. Considerando que a estrutura de ambos os MOFs é similar, com variação no ligante, o MOF-177 também poderá estar suscetível a este mecanismo, o que pode justificar a não observação das bandas do MOF na membrana mista.

Assim como observado para os demais MOFs, a presença de água na estrutura do MOF também se reflete na existência de uma banda referente ao estiramento da ligação OH em regiões similares.

#### 4.3.4 – Avaliação das membranas mistas por análise dinâmico diferencial (DMA)

A determinação da temperatura de transição das membranas (T<sub>g</sub>) de poliuretano e de matriz mista foi realizada através do emprego da técnica DMA. Este parâmetro representa o valor médio da faixa de temperatura em que há alteração do estado rígido (vítreo) do substrato polimérico para o estado elastomérico, permitindo que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade, o que possibilita a ocorrência de mudança de conformação. Abaixo da T<sub>g</sub>, o polímero não possui energia suficiente para permitir o deslocamento entre cadeias por mudanças conformacionais (CANEVAROLO, 2002). Na Tabela 4.4, encontram-se os resultados obtidos a partir destas caracterizações:

Tabela 4.4 – Temperatura de transição vítrea da membrana de PU e das membranas de matriz mista MMM-UiO-66 (28% m/m), MMM-MIL-101 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m). Tg = Temperatura de transição vítrea experimental.

<b>Membrana</b>	<b>Tg (°C)</b>
PU	-25,2 ± 1,0
PU + UiO-66	-20,3 ± 1,0
PU + MIL-101	-20,9 ± 1,2
PU + MOF-177	-21,6 ± 2,0

A temperatura de transição vítrea do poliuretano, em torno de -25°C, está condizente com dados de literatura para filmes com o polímero base éter na BASF (HUANG *et al.*, 2018). O poliuretano, tanto base éter como base éster, por ser um polímero de natureza amorfa apresenta Tg abaixo da temperatura ambiente. O volume presente entre as cadeias permite que as moléculas mudem de conformação a ponto de ser necessária uma temperatura relativamente baixa para que haja restrição nos movimentos e conseqüente ordenação para transição ao estado vítreo. É interessante destacar também que a presença de determinados grupos dentro da cadeia principal, como um anel benzênico, é capaz de conferir rigidez à mesma, atribuindo restrição ao movimento dos segmentos de cadeia, o que tende a aumentar a temperatura de transição vítrea do polímero. A presença de grupos polares, como o grupo uretano, nas macromoléculas poliméricas tende a aproximá-las mais fortemente entre si, favorecendo o aumento das forças secundárias que também restringem a movimentação das cadeias, acarretando também um aumento da temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO, 2002).

Em relação às membranas de matriz mista, a dispersão de partículas em matrizes poliméricas é capaz de conferir um enrijecimento da estrutura do polímero pela restrição da mobilidade segmental em regiões próximas à interface partícula-polímero, em decorrência da interação entre ambos os materiais (SEMSARZADEH *et al.*, 2013). Isto implicaria um aumento na organização da estrutura, sendo necessária maior energia para que a transição ao estado elastomérico, com mobilidade dos segmentos de cadeia, seja viável. Tal fato justificaria a maior Tg das membranas mistas em relação à membrana integral de poliuretano. É válido destacar que a presença de ligantes orgânicos na estrutura dos MOFs possibilita uma interação mais pronunciada do material com o

polímero em relação aos materiais inorgânicos, favorecendo a redução da mobilidade segmental das cadeias, tornando o polímero mais rígido, com reflexo na Tg. SEMSARZADEH *et al.* (2013) reportaram que as fracas interações eletrostáticas entre a sílica e o poliuretano não influenciaram significativamente a mobilidade segmental das cadeias mesmo com o aumento da concentração da partícula.

#### 4.3.5 – Avaliação das membranas mistas por análise termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica do filme de PU e das membranas de matriz mista foi avaliada e as curvas correspondentes seguem na Figura 4.17. Comparando-se o perfil da membrana de poliuretano, com estágios de degradação entre 350 e 450°C (SADEGHI *et al.*, 2011), com as curvas das membranas mistas, observam-se perdas de massa em temperaturas menores que 120°C que são atribuídas à perda de solvente ou água, absorvida do ambiente, situados nos poros dos MOFs. A diferença no perfil de liberação destas moléculas pode ser relacionada aos tamanhos distintos dos poros das partículas (RODRIGUES, 2018).

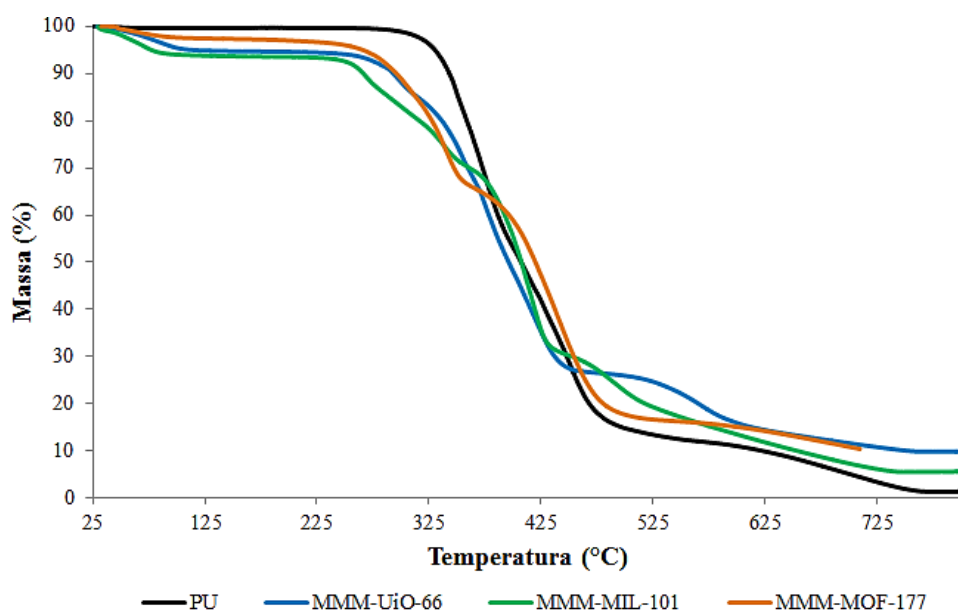


Figura 4.17 – Análise termogravimétrica das membranas de PU, MMM UiO-66 (28% m/m), MMM UiO-66 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m).

Em relação à menor perda de água na membrana mista contendo o MOF-177, esta pode ser justificada pela menor massa da partícula (20% m/m) presente no poliuretano quando comparada aos demais filmes compósitos (28% m/m). Tal fato implicaria menor massa total de H<sub>2</sub>O adsorvida no interior dos poros. Outro ponto de destaque é interação existente através de ligações O-H entre o hidrogênio da água e o

oxigênio do *cluster* Zn<sub>4</sub>O, como citado anteriormente (GREATHOUSE *et al.*, 2006), que também promoveria a redução da dessorção das moléculas em questão.

Dentre os MOFs empregados, o UiO-66 apresenta o menor diâmetro de poro, entre 7 e 10Å (RAMSAHYE *et al.* 2014), o que o torna mais susceptível às forças capilares durante a evaporação do solvente/água, que são inversamente proporcionais ao tamanho do poro (ZHANG *et al.*, 2013). Deste modo, a liberação das moléculas no interior dos poros é mais favorável nas membranas contendo o MIL-101 e o MOF-177. Na Figura 4.18, onde a curva da primeira derivada das análises termogravimétricas permite observar os estágios de perda de massa mais acentuados característicos de cada material, observa-se que a estabilização da derivada da membrana mista contendo o UiO-66 ocorre em temperatura mais elevada, próximo a 120°C.

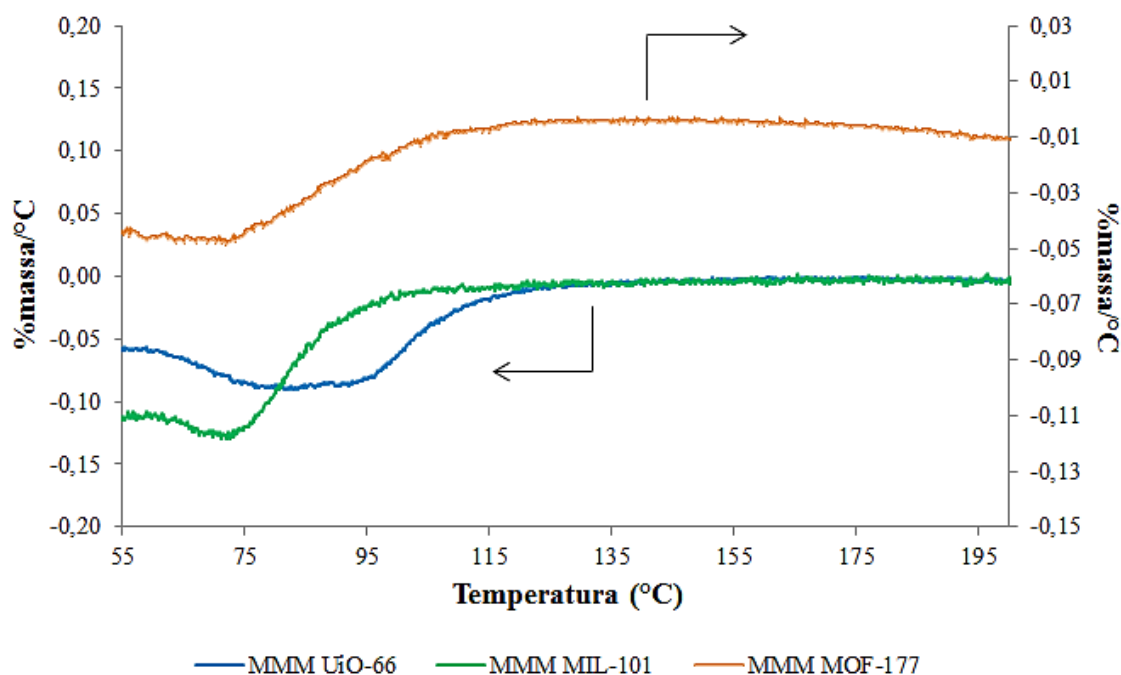


Figura 4.18 – 1ª derivada das curvas de análises termogravimétrica das membranas MMM UiO-66 (28% m/m), MMM UiO-66 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m).

Destaca-se também a partir das curvas termogravimétricas das membranas que a adição dos MOFs UiO-66 e MIL-101 às matrizes de PU promoveu a redução da estabilidade térmica em comparação ao filme sem partícula. Este decréscimo na estabilidade da matriz polimérica pode ser imputado à presença de componentes inorgânicos dos MOFs (CACHO-BAILO *et al.*, 2015). O princípio da perda de massa das MMMs, excetuando-se a liberação de solvente, também pode ser correlacionado ao

início da degradação dos MOFs UiO-66 e MIL-101, através da perda do ligante (ácido tereftálico).

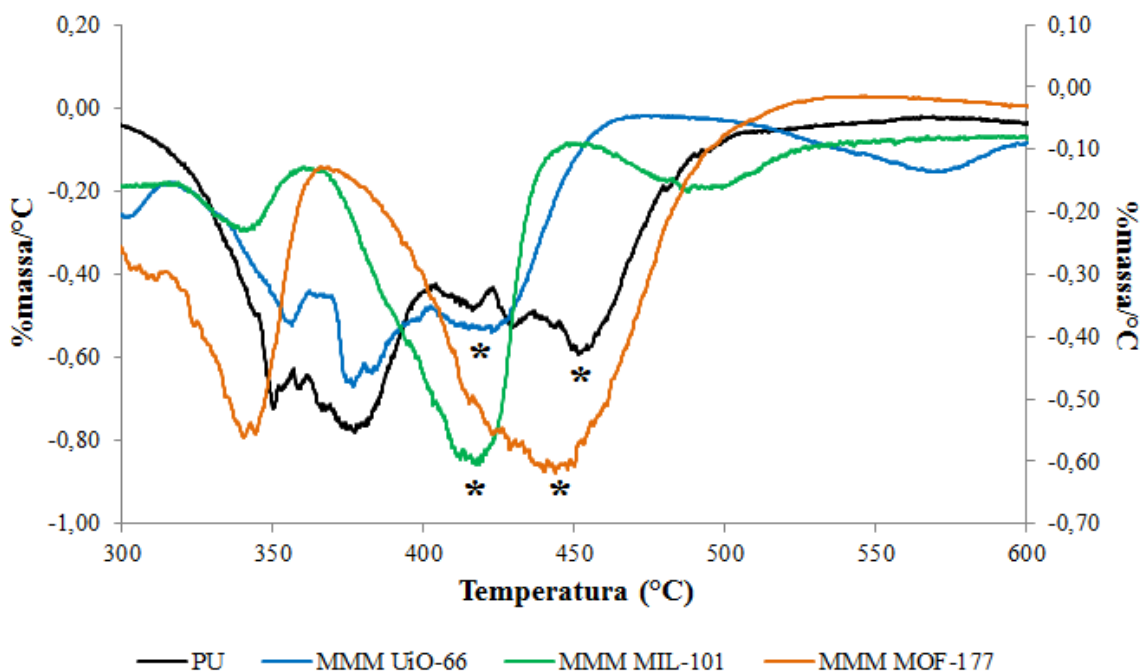


Figura 4.19 – 1ª derivada das curvas de análises termogravimétrica das membranas de PU, MMM UiO-66 (28% m/m), MMM UiO-66 (28% m/m) e MMM-MOF-177 (20% m/m). (\*) Início da degradação.

Sobre a membrana mista contendo o MOF-177, de acordo com a Figura 4.19, a decomposição ocorre a uma temperatura em torno de 350°C, próximo ao primeiro estágio de degradação do PU. Entretanto, deve-se ressaltar que este MOF é o que apresenta maior estabilidade térmica dentre os três materiais.

Para fins de comparação, os termogramas das membranas integral e mista, além do MOF-177 estão dispostos na Figura 4.20, sendo possível verificar que não houve influência significativa da presença do MOF na estabilidade da matriz, como esperado, sugerindo que a estrutura da partícula sofreu modificações devido à interação da água com os clusters de  $Zn_4O$  após a síntese da membrana de matriz mista, corroborando as observações das análises por FTIR presentes na Figura 4.16.



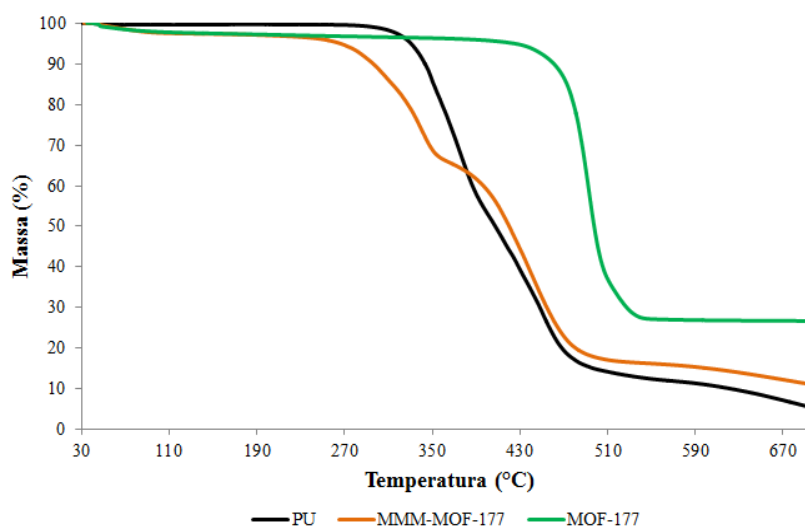


Figura 4.20 – Análise termogravimétrica do MOF-177, membrana de PU e MMM-MOF-177 (20% m/m).

#### 4.3.6 – Avaliação do desempenho das membranas mistas na separação de gases

Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados obtidos a partir da avaliação do desempenho da membrana integral de PU e dos filmes mistos sintetizados para a separação  $O_2/N_2$  com os MOFs UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) e MOF-177 (Zn).

Tabela 4.5 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par  $O_2/N_2$ .  $P_{O_2}$  = permeabilidade do oxigênio;  $P_{N_2}$  = permeabilidade do nitrogênio;  $\alpha_{ideal}$  = seletividade ideal.  $P = 4$  bar e  $T = T_{ambiente}$ .

Membrana	$P_{O_2}$ (Barrer)	$P_{N_2}$ (Barrer)	$\alpha_{ideal} (P_{O_2}/P_{N_2})$
12% PU éter/THF	$2,8 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,5$
MMM-UiO-66 (28% m/m)	$6,1 \pm 1,4$	$1,1 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,4$
MMM-MIL-101 (28% m/m)	$9,7 \pm 0,8$	$2,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,3$
MMM-MOF-177 (20% m/m)	$2,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,4$

Comparativamente aos resultados obtidos com os MOFs UiO-66 e MIL-101, o desempenho com o MOF-177 foi insatisfatório, com permeabilidade ao  $O_2$  20% menor em relação ao obtido com o filme de PU, além de redução da seletividade em aproximadamente 17%. O decréscimo da permeabilidade pode ser associado ao efeito barreira provocado pelas partículas, admitindo que a estrutura cristalina com seus poros de dimensões na faixa de 10,6 e 12,7Å (SAHA *et al.*, 2010) converteu-se em fase amorfa durante a síntese da membrana. Neste caso, o aumento da tortuosidade para a difusão das moléculas de gás pela presença do material através do polímero poderia

impactar a permeabilidade dos gases, como observado. A aglomeração das partículas, de tamanho consideravelmente superior em relação aos demais MOFs, pode ter formado caminhos preferenciais não seletivos que promoveram a redução da seletividade.

De acordo com os dados apresentados, a membrana mista contendo o UiO-66 foi único material que apresentou incremento tanto na permeabilidade ao oxigênio, em torno de 120%, quanto na seletividade, com ganho próximo a 37% quando comparado ao desempenho do filme de PU. Estes resultados tornam o material promissor para a separação de interesse e por este motivo, as membranas sintetizadas posteriormente constituíram-se do MOF UiO-66.

Uma abordagem padrão na análise de desempenho de membranas na separação de gases é posicionar os dados de permeabilidade e seletividade nos diagramas de Robeson (2008). O principal foco dos pesquisadores é a obtenção de resultados que suplantem o limite que foi sugerido primeiramente por Robeson em 1991 e atualizado em 2008. Desempenhos superiores a estes limites indicam o potencial de uso das membranas em aplicações de maior escala, pois elevadas permeabilidades se traduzem em maiores fluxos, além de seletividades maiores, que permitiriam a obtenção de correntes com maior pureza. Desta forma, além de superar o desempenho das membranas comerciais utilizadas atualmente, haveria a competição entre processos com membranas e tecnologias convencionais de separação de gases para obtenção de correntes com maior pureza no gás de interesse. Na Figura 4.21 segue o diagrama de Robeson para o par  $O_2/N_2$  e o posicionamento dos respectivos dados de desempenho para o filme de PU e as membranas mistas contendo UiO-66, MIL-101 e MOF-177, além de resultados da literatura (\*) de membranas mistas com MOFs para separação de interesse.

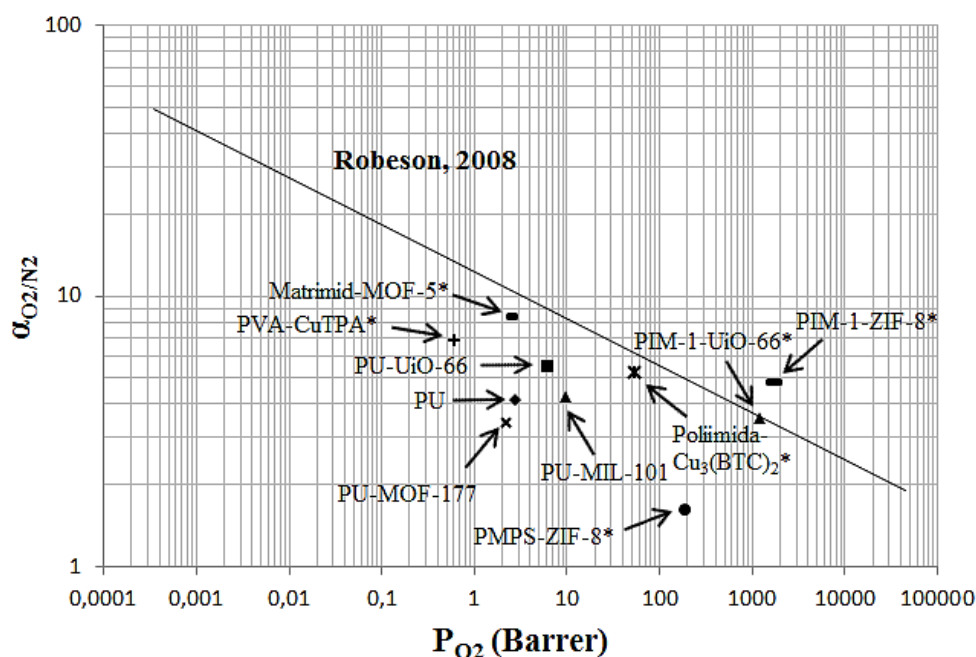


Figura 4.21 – Correlação entre permeabilidade e seletividade para o par  $O_2/N_2$  considerando os dados do PU, MMM-UiO-66 (28% m/m) e MMM-MIL-101 (28% m/m) e dados da literatura (\*): Matrimid-MOF-5 (PEREZ *et al.*, 2009), PVA-CuTPA (ADAMS *et al.*, 2010), PMPS-ZIF-8 (DIESTEL *et al.*, 2014), Poliimida- $Cu_3(BTC)_2$  (DUAN *et al.*, 2014), PIM-1-UiO-66 (EASAN *et al.*, 2018) e PIM-1-ZIF-8 (BUSHELL *et al.*, 2013).

De acordo o diagrama observado, materiais como o PIM-1 constituindo a matriz polimérica das membranas mistas conferem permeabilidade aos gases consideravelmente elevadas. Polímeros com porosidade intrínseca são conhecidos por possuírem elevado volume livre, resultado direto do formato contorcido e da elevada rigidez da cadeia (BUDD *et al.*, 2008), com vazios interconectados (SWAIDAN *et al.*, 2014). Desta forma, a presença deste volume livre torna este polímero um candidato potencial para a obtenção de membranas mistas com elevada permeabilidade. Todavia, ressalta-se também que esta característica geralmente impacta a seletividade do filme compósito, como verificado. Já a poliimida Matrimid® ((5(6)-amino-1-(4'aminofenil)-1,3-trimetilindano), que possui elevada temperatura de transição vítrea ( $T_g > 300^\circ C$ ), foi utilizada em diversos trabalhos na literatura para separação de gases devido à seletividade propiciada aos gases de interesse (PEREZ *et al.*, 2009). Entretanto, a rigidez da estrutura também impacta a permeabilidade dos gases, além deste polímero apresentar custo elevado (20 g = US\$ 198,00; Fonte: Polyk Technologies, 2019).

Como discutido anteriormente, a membrana mista contendo o UiO-66 apresentou o melhor desempenho para separação  $O_2/N_2$ , porém não o suficiente para

suplantar o limite de Robeson (2008). O MOF UiO-66 (Zr) apresenta poros com diâmetro de 10Å (estrutura octaédrica) e 7Å (estrutura tetraédrica) (RAMSAHYE *et al.*, 2014), enquanto os diâmetros cinéticos do O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> são 3,46 e 3,64Å, respectivamente (HSIEH *et al.*, 2014). Deste modo, a seletividade por exclusão de tamanho não é esperada e o melhor desempenho com o oxigênio poderia ser explicado pelo aumento da afinidade com o MOF para esse gás, provavelmente devido à presença do íon zircônio. Como a molécula de oxigênio no estado fundamental é um tripleto, pois apresenta dois elétrons desemparelhados nos orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), torna-se facilitada a interação com metais. Materiais contendo zircônio em sua estrutura são empregados, por exemplo, como sensores de oxigênio para controle de processos de combustão ou da relação ar/combustível em motores de combustão interna em virtude da difusão facilitada do gás (SJOHOLM *et al.*, 2001).

Estes resultados de desempenho em conjunto com as caracterizações morfológicas, térmicas e qualitativas das membranas e dos MOFs foram disponibilizados no artigo intitulado “*Nanostructured membranes containing UiO-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation*” (RODRIGUES *et al.*, 2018), publicado na revista *Separation and Purification Technology*. Este trabalho foi o primeiro estudo envolvendo membranas de matriz mista constituídas por estes MOFs, em matriz de poliuretano, para as referidas separações.

Análises de sorção dos gases nitrogênio e oxigênio utilizando o MOF UiO-66 também foram realizadas. O perfil das curvas de fisissorção, apresentadas na Figura 4.22, mostra que as mesmas são referentes ao tipo I, segundo classificação da IUPAC, indicando que o MOF avaliado é um sólido microporoso, tal como reportado em trabalhos anteriores (DECOSTE *et al.*, 2014). Os resultados obtidos para o oxigênio e o nitrogênio, em pressões iguais a 10 (25-32 mg/g) e 20 bar (42-48 mg/g) estão em concordância com dados de literatura (PISCOPO *et al.*, 2016).

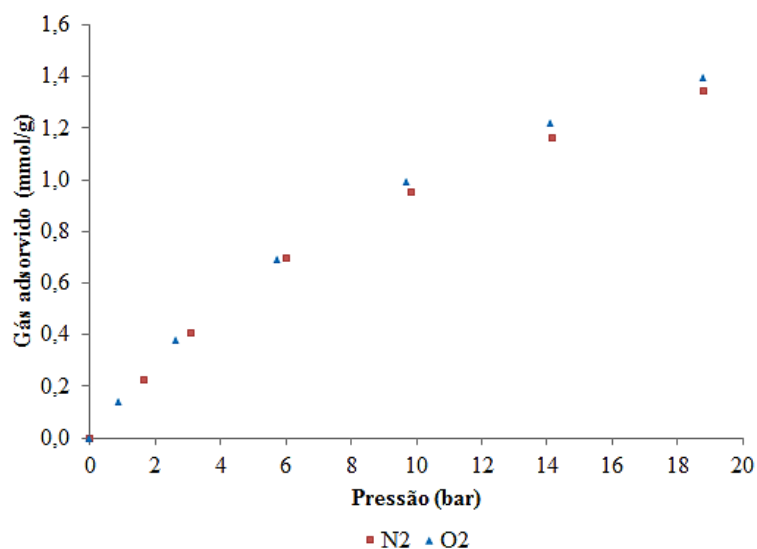


Figura 4.22 – Isoterma de adsorção do UiO-66 em T = 25°C.

Observa-se também que a sorção do oxigênio em relação ao nitrogênio no UiO-66 é ligeiramente maior, o que não permite justificar o aumento da seletividade na membrana mista contendo o MOF exclusivamente pela sorção favorecida do oxigênio.

HU *et al.* (2010) consideraram no estudo acerca da separação de gases utilizando a membrana mista com matriz de poliimida e o MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  que as dimensões dos poros (7-8 Å), relativamente maiores que o diâmetro cinético das moléculas, assim como a hidrofobicidade dos ligantes orgânicos poderiam permitir a absorção das cadeias do polímero para o interior dos poros. Neste caso, o bloqueio parcial dos poros criaria um efeito de peneira molecular permitindo que moléculas menores se difundissem preferencialmente. O MOF UiO-66 apresenta poros de dimensões semelhantes ao  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , os ligantes 1,4-benzenodicarboxilato (UiO-66) e benzeno-1,3,5-tricarboxilato ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) possuem natureza físico-química semelhante e a poliimida utilizada no trabalho citado possui uma cadeia mais complexa e com maior volume espacial que a do poliuretano. Desta forma, seria possível sugerir que a intrusão parcial das cadeias do PU nos poros do UiO-66 promoveria uma difusão seletiva do  $\text{O}_2$  por ser uma molécula menor. Deve-se salientar que como observado no espectro de infravermelho do UiO-66, a presença de água e etanol também poderia promover o bloqueio parcial dos poros, ocasionando o mesmo efeito de peneira molecular.

Sobre o aumento da permeabilidade dos gases em relação ao desempenho do filme de PU, o mesmo poderia ser correlacionado com a presença de defeitos/vazios na interface partícula-polímero que permitiria o transporte em maior escala dos gases

(CHEN *et al.*, 2012). Porém, haveria redução na seletividade O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o que não foi verificado. Outro mecanismo que elucidaria o incremento na permeabilidade seria a disrupção do empacotamento das cadeias poliméricas e consequente aumento do volume livre entre as mesmas (ZORNOZA *et al.*, 2013). Ainda que os dados de temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) obtidos indiquem que a membrana mista estaria com a mobilidade segmental mais restrita, o aumento da T<sub>g</sub> foi consideravelmente pequeno, o que não permite garantir que o aumento do volume livre entre os segmentos de cadeia não ocorram. Além disso, a presença do MOF, por ser um material poroso, também contribui para o aumento da permeabilidade dos gases, desde que esteja na forma cristalina, pois como foi verificado para o MOF-177, houve decréscimo da permeabilidade dos gases em virtude da alteração da estrutura após síntese da membrana, promovendo assim o efeito barreira para a difusão dos gases.

Sobre o desempenho na separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, também deve ser considerado que a dispersão de UiO-66 (Zr) na matriz de PU não foi favorável pela presença de aglomerações observadas por análises de MEV e corroborada por avaliações de EDS. Desse modo, metodologias alternativas de dispersão do MOF na solução polimérica, além da variação de concentração da partícula na síntese de MMM podem produzir um material otimizado para tal separação. Estas avaliações serão abordadas nos próximos tópicos. Deve ser ressaltado também que o estudo acerca da influência de diferentes procedimentos de dispersão não foi realizado com o MOF-101, ainda que tenha ocorrido aumento da permeabilidade ao oxigênio sem decréscimo na seletividade em relação ao PU, pois não houve disponibilidade do material para avaliações posteriores. Acerca do MOF-177, em virtude da possível degradação do material, como constatado a partir das caracterizações discutidas nos tópicos anteriores, não se prosseguiu com a utilização do mesmo em estudos posteriores.

#### **4.4 – Influência da metodologia de dispersão do MOF no desempenho das membranas mistas para separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

De acordo com a discussão anterior sobre a formação de aglomerados de partículas do UiO-66 na matriz de poliuretano, conforme Figura 4.5, foi realizada a modificação na metodologia de síntese de modo a melhorar a dispersão do MOF no polímero. Como descrito no Capítulo 3, no primeiro procedimento a solução contendo a partícula foi submetida à sonicação por 1 minuto e 60% de amplitude, antes da adição

PU (metodologia 1). Na metodologia alternativa, tanto a solução apenas com o MOF como após a adição da primeira fração de PU foi agitada com auxílio do sonicador, por 10 minutos e 40% de amplitude (metodologia 2). O aumento do tempo de agitação deveu-se a possibilidade de maximizar a dispersão do MOF na solução, porém com a redução da amplitude devido ao risco de polimerização da solução. Optou-se também por realizar a sonicação com a solução após a adição do polímero para garantir melhor dispersão. Este procedimento foi baseado no trabalho de ZORNOZA *et al.* (2013).

As micrografias das membranas mistas podem ser visualizadas na Figura 4.23. Apesar das avaliações terem sido realizadas em equipamentos diferentes, ainda que na mesma resolução, o que limita a em parte a comparação, é possível observar a menor formação de aglomerados na membrana sintetizada a partir da metodologia 2.

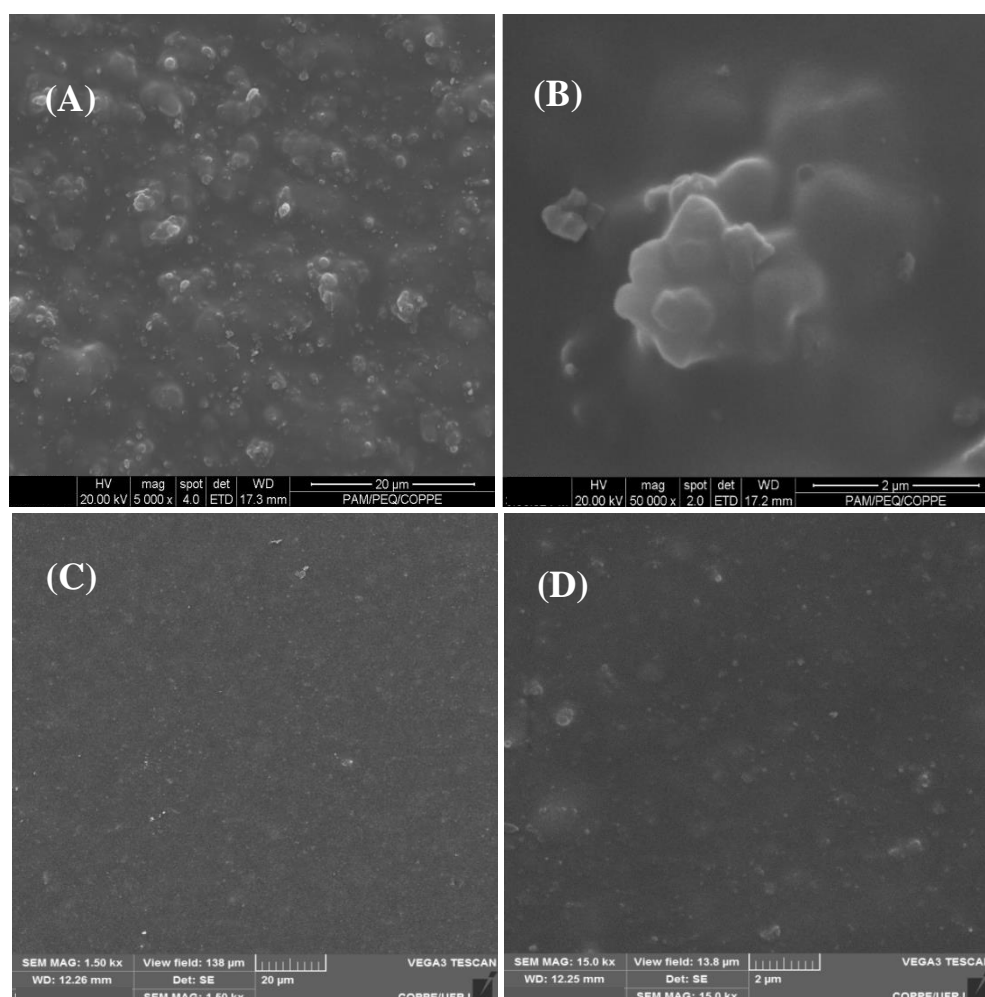


Figura 4.23 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista. (A) e (B) Seção superficial da membrana 28% m/m UiO-66/PU base éter – metodologia 1; (C) e (D) Seção superficial da membrana 28% m/m UiO-66/PU base éter – metodologia 2. (A) e (B) resolução = 20 e 2 μm e (C) e (D) resolução = 20 e 2 μm, respectivamente.

Na Tabela 4.6 estão dispostos os resultados de desempenho das membranas mistas contendo 28% m/m do MOF UiO-66, porém com metodologias de síntese distintas. O aumento na seletividade da membrana produzida pela metodologia 2 indica que a dispersão do MOF na matriz polimérica foi favorecida, com redução de aglomerados e possivelmente formação de caminhos preferenciais não seletivos que poderiam impactar a separação do gás de interesse. Entretanto, também é possível verificar que houve redução na permeabilidade dos gases em comparação com a membrana produzida pela metodologia 1 (espessura = 150µm), possivelmente sendo efeito da resistência ao transporte em decorrência da maior espessura do compósito sintetizado através da segunda metodologia (espessura = 316 µm), com impacto maior no N<sub>2</sub>, cuja permeação é desfavorecida nos filmes.

Em virtude da maior seletividade obtida com esta membrana, a metodologia 2 de preparo de membranas foi adotada nas sínteses posteriores.

Tabela 4.6 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. P<sub>O<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do oxigênio; P<sub>N<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do nitrogênio; α<sub>ideal</sub> = seletividade ideal. P = 4 bar e T = T<sub>ambiente</sub>. M1 = metodologia 1; M2 = metodologia 2.

Membrana	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (Barrer)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (Barrer)	α <sub>ideal</sub> (P <sub>O<sub>2</sub></sub> /P <sub>N<sub>2</sub></sub> )
12% PU éter/THF	2,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1	4,1 ± 0,5
MMM-UiO-66 (28% m/m) M1	6,1 ± 1,4	1,1 ± 0,3	5,6 ± 0,4
MMM-UiO-66 (28% m/m) M2	2,7 ± 0,2	0,3 ± 0,02	8,1 ± 0,6

#### 4.5 – Avaliação da influência da concentração do UiO-66 no desempenho das membranas mistas para separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

O efeito da concentração no desempenho de membranas mistas para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi estudado através da avaliação de filmes de poliuretano contendo 10, 20 e 28% m/m do UiO, sintetizados através da 2ª metodologia descrita no tópico anterior. As micrografias dos filmes compósitos podem ser visualizadas na Figura 4.24. Na comparação entre as imagens observa-se que no filme contendo 20% m/m do MOF há aparentemente a distribuição mais uniforme das partículas na seção superior e ao longo da seção transversal da membrana. No material contendo a concentração de UiO mais elevada, já se verifica maior presença de aglomerados de partículas nas seções superior



e transversal, o que poderia contribuir para o transporte não seletivo do oxigênio em virtude da presença de caminhos preferenciais.

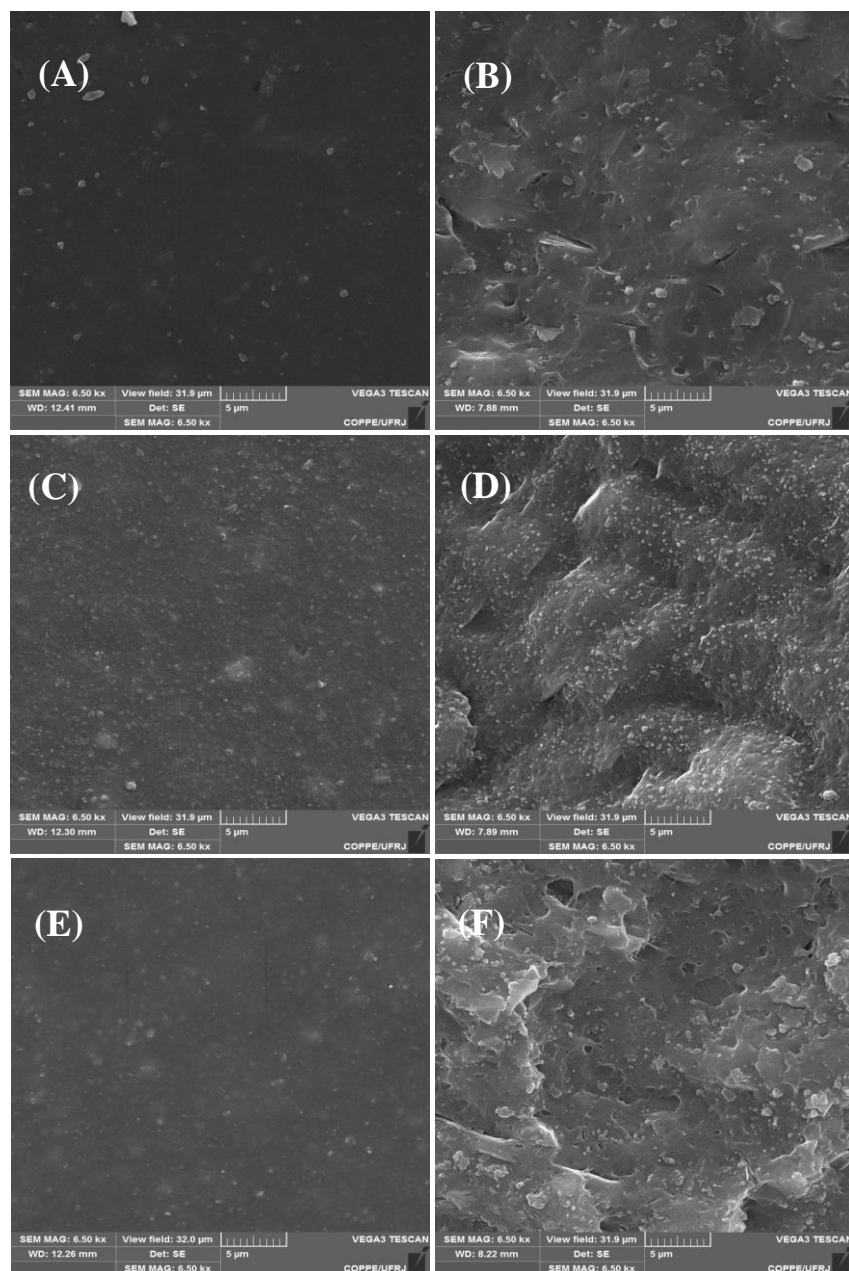


Figura 4.24 – Micrografias de MEV das membranas de matriz mista. (A) e (B) Seção superficial superior e transversal da membrana 10% m/m UiO-66/PU base éter; (C) e (D) Seção superficial superior e transversal da membrana 20% m/m UiO-66/PU base éter; (E) e (F) Seção superficial superior e transversal da membrana 28% m/m UiO-66/PU base éter. Resolução = 5 μm.

Na Figura 4.25 podem ser visualizados os dados de permeabilidade dos gases oxigênio e nitrogênio nos filmes compósitos, além dos casos referentes às simplificações do modelo de Maxwell. Para o cálculo da fração volumétrica do MOF na matriz das membranas mistas, de acordo com a Eq. 2.13, a massa específica adotada

para o UiO-66 foi igual a  $1,24 \text{ g/cm}^3$  (GOLDSMITH *et al.*, 2013) e a do poliuretano utilizada sendo  $1,16 \text{ g/cm}^3$  (REZENDE, 2016). As permeabilidades associadas aos casos I e II foram determinadas conforme as Eq. 2.11 e Eq. 2.12, respectivamente.

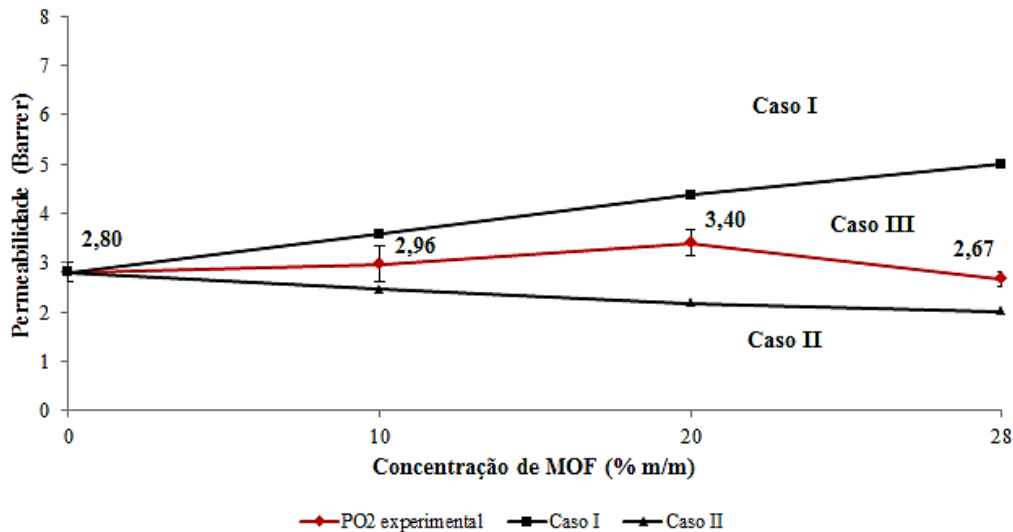


Figura 4.25 – Permeabilidades do  $O_2$  no filme de PU e nas membranas mistas contendo 10, 20 e 28% m/m do UiO-66 e limites definidos por simplificações do modelo de Maxwell. Espessuras dos filmes: PU =  $120 \mu\text{m}$ , MMM-10% =  $176 \mu\text{m}$ , MMM-20% =  $254 \mu\text{m}$  e MMM-28% =  $316 \mu\text{m}$ .  $P = 4 \text{ bar}$  e  $T = T_{\text{ambiente}}$ .

Como verificado na Figura 4.25, o comportamento da permeabilidade do gás de interesse nas três concentrações avaliadas indica que as propriedades de transporte podem ser descritas pelo modelo de Maxwell, sem anomalias. A região delimitada pelos casos I e II corresponde ao caso III, onde a permeabilidade dos gases depende da influência do polímero e da partícula e assume-se que o MOF, por exemplo, estaria bem distribuído na matriz, com adesão adequada entre ambos os materiais. O modelo sem simplificações (Eq. 2.10) descreveria este comportamento.

É interessante observar também que o comportamento das permeabilidades das membranas mistas está mais próximo do caso II, que sugere como caso extremo o bloqueio dos poros, ou seja, os poros do UiO-66 podem estar parcialmente bloqueados, como sugerido anteriormente. Verifica-se também um incremento discreto da permeabilidade para a membrana contendo 20% m/m do MOF na matriz polimérica. Todavia, esta tendência não pode ser verificada para o material contendo 28% m/m do UiO, possivelmente pela maior espessura desta membrana que conferiria resistência ao transporte das moléculas.

Uma observação a ser mencionada é que a partir dos dados de permeabilidade da membrana mista ( $P$ ), da fase contínua ( $P_c$ ) e da fração volumétrica da partícula na matriz polimérica ( $\phi$ ), é possível fazer a estimativa da permeabilidade da fase dispersa ( $P_d$ ) de acordo com o modelo de Maxwell (Eq. 2.10). Como exemplo, para a membrana contendo 28% m/m, a permeabilidade do oxigênio na partícula seria em torno de 2,2 Barrer, o que possibilita inferir que possivelmente os poros do MOF estejam parcialmente obstruídos, corroborando a hipótese discutida previamente.

Outro ponto a ser citado de acordo com a estimativa da permeabilidade da fase dispersa obtida é a escolha do poliuretano como matriz polimérica dos filmes mistos. Visto a permeabilidade do oxigênio no filme de PDMS (Tabela 4.3) é consideravelmente maior que  $P_d$ , o efeito da presença da partícula na membrana poderia ser minimizado.

Na Figura 4.26 é possível verificar a influência da concentração de MOF na seletividade  $O_2/N_2$  das membranas sintetizadas. É válido ressaltar que a natureza dos erros apresentados em cada ponto, em parte, é devido ao não controle de todas as variáveis que impactam o teste de permeação. Ainda que a pressão de alimentação (4 bar) e o tempo de permeação (em torno de 24 horas) tenha sido mantidos constantes, não houve controle da temperatura ambiente, que é uma variável que também impacta a permeabilidade e consequentemente a seletividade. A temperatura no laboratório possuía uma faixa de variação entre 18-26°C.

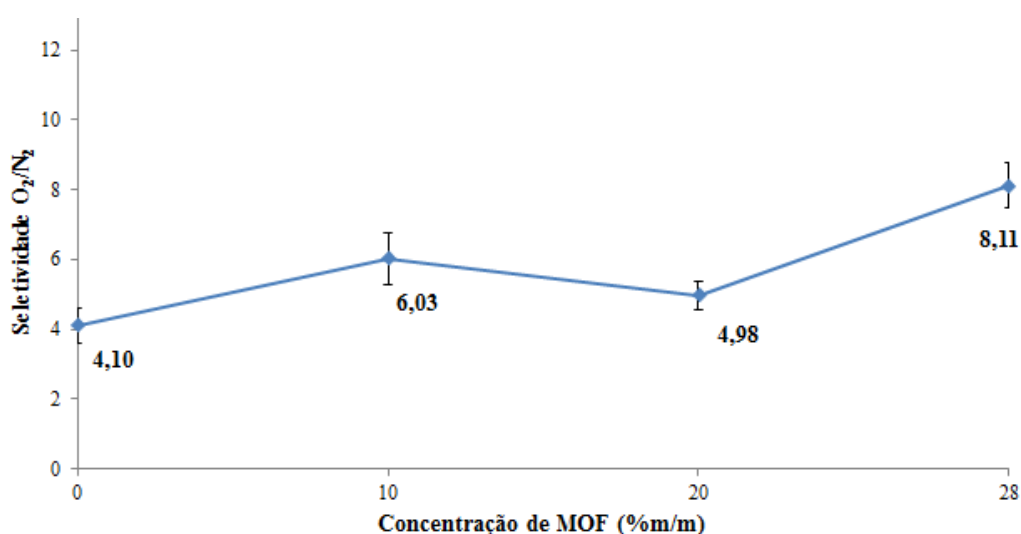


Figura 4.26 – Seletividade  $O_2/N_2$  obtida com gases puros no filme de PU e nas membranas mistas contendo 10, 20 e 28% m/m do UiO-66. Espessuras dos filmes: PU = 120  $\mu$ m, MMM-10% = 176  $\mu$ m, MMM-20% = 254  $\mu$ m e MMM-28% = 316  $\mu$ m.  $P = 4$  bar e  $T = T_{\text{ambiente}}$ .

Observa-se que há uma tendência de aumento da seletividade com o incremento da concentração do MOF, mesmo com a formação de aglomerados em teores mais elevados da partícula. Na seletividade  $O_2/N_2$  esta contribuição é mais clara em relação à permeabilidade do oxigênio, pois o efeito da espessura é minimizado visto que o transporte de ambos os gases será afetado. Estes resultados mostram que além da possibilidade do efeito de peneira molecular nos poros parcialmente bloqueados contribuir para a difusão seletiva do oxigênio frente ao nitrogênio, a interação entre o  $O_2$  e o zircônio também pode justificar o aumento da seletividade, ainda que nos testes de sorção tenha ocorrido apenas uma ligeira diferença entre os perfis. Mesmo as moléculas de ambos os gases sendo apolares, na configuração mais estável do  $O_2$ , dois elétrons encontram-se desemparelhados no orbital 2p (FOOTE *et al.*, 1995), o que torna o mesmo mais propício a interagir com o íon  $Zr^{4+}$  presente na estrutura do MOF, com o elevado número de coordenação igual a 12 (VALENZANO *et al.*, 2011).

Na Figura 4.27 encontra-se o diagrama de Robeson para a separação  $O_2/N_2$  contendo os dados de permeabilidade e seletividade das membranas avaliadas neste tópico e da literatura (\*) para fins de comparação. É possível confirmar que o filme contendo 28% m/m do MOF apresentou maior ganho de desempenho em relação ao filme de PU por se aproximar mais do limite determinado por Robeson em 2008.

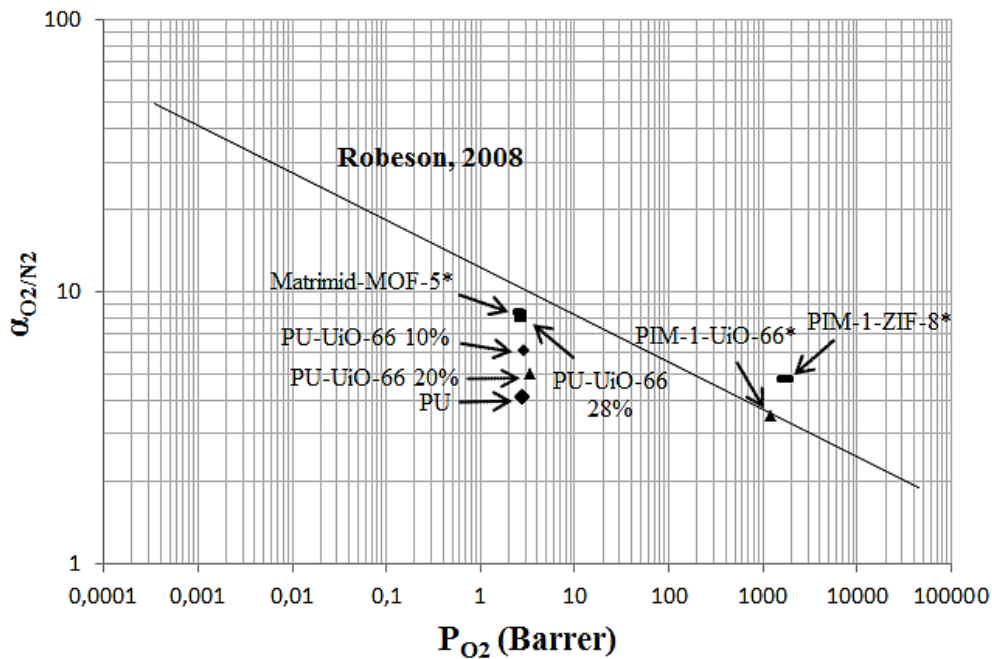


Figura 4.27 – Desempenho do filme de PU e membranas mistas contendo 10, 20 e 28% m/m de UiO-66 na separação  $O_2/N_2$  e dados da literatura (\*): Matrimid-MOF-5 (PEREZ *et al.*, 2009), PIM-1-UiO-66 (EASAN *et al.*, 2018) e PIM-1-ZIF-8 (BUSHELL *et al.*, 2013).

Mesmo que o desempenho do material não tenha suplantado o *upper bound* de 2008, o potencial do material para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> deve ser destacado, pois a seletividade foi consideravelmente maior que a obtida com materiais comerciais, com valores entre 2 e 5 (ALQAHEEM *et al.*, 2017), além de semelhante à obtida no estudo Perez *et al.* (2019) com o polímero Matrimid® de maior custo. Sobre a permeabilidade do O<sub>2</sub>, o valor é consideravelmente menor que os dados obtidos com polímeros microporosos (PIM-1), sendo esperado este comportamento pela natureza do material. Todavia, a maior seletividade do compósito PU/UiO-66 (28% m/m) frente as demais membranas permitiria a obtenção de correntes com maior pureza em O<sub>2</sub>. Estudos com uma faixa maior de concentração do MOF, além de técnicas alternativas de dispersão e redução da espessura do filme podem maximizar o desempenho da membrana mista na separação de interesse.

#### **4.6 – Avaliação do efeito da pressão no desempenho das membranas mistas para separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

O efeito da pressão no desempenho da separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> também foi avaliado neste estudo (Figura 4.28). Optou-se por sintetizar um filme de menor espessura em relação aos materiais citados anteriormente de modo a minimizar o seu efeito sobre as permeabilidades obtidas em virtude do maior erro presente nas medições. Tal fato se deve a maior resistência ao transporte com impacto principalmente em gases com baixa permeabilidade. Ademais, a dispersão da partícula em matrizes de menor espessura tende a ser mais uniforme, com possível influência na permeação pelo aumento a interação O<sub>2</sub>-partícula. Foi realizada a síntese de uma membrana contendo 20% m/m do UiO-66 em virtude da melhor dispersão obtida nesta concentração, conforme micrografias da Figura 4.24.

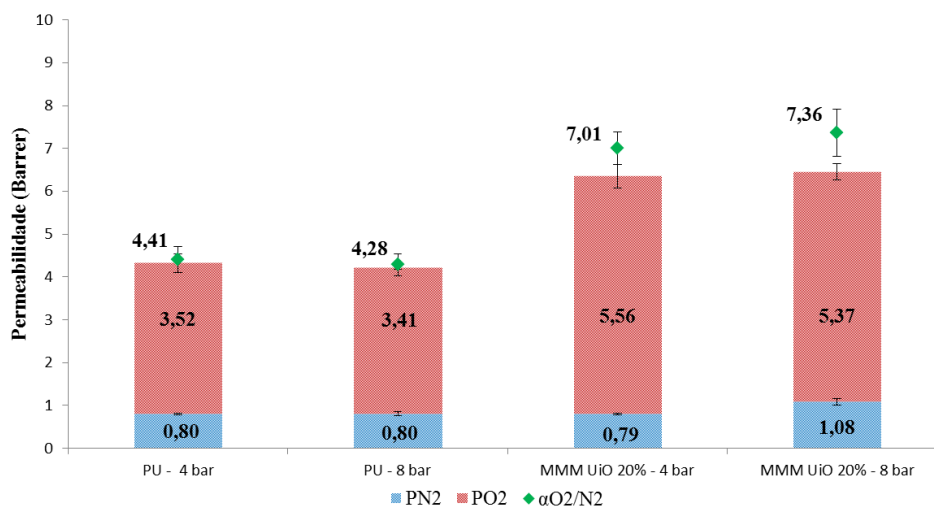


Figura 4.28 – Desempenho da membrana mista contendo 20% UiO-66 m/m na separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Espessura do filme de PU = 94 μm. Espessura da membrana mista = 78 μm. Pressão de alimentação = 4 e 8 bar. Temperatura = T<sub>ambiente</sub>.

A partir dos dados obtidos, verifica-se que conforme discutido nos tópicos anteriores, a presença da partícula na matriz polimérica confere maior permeabilidade ao oxigênio e consequentemente maior seletividade ao gás de interesse, em torno de 40 % maior na comparação com o filme integral. Como as membranas apresentam espessuras similares, este efeito é mais evidenciado.

Em relação ao efeito da pressão na membrana mista, o comportamento é similar ao apresentado pelo filme de PU, onde a pressão na faixa avaliada não promove aumento significativo da permeabilidade dos gases e, por conseguinte, alteração expressiva na seletividade. Este resultado demonstra que possíveis efeitos de transporte facilitado só seriam observados em valores de pressão inferiores a 4 bar, provavelmente, menores que 1 bar, de acordo com outros trabalhos do grupo (SILVA, 2009). É interessante observar também que o impacto na seletividade se manteve com a elevação da pressão de alimentação, o que evidencia o potencial deste material em aplicações com maior necessidade de fluxo, porém sem perda de desempenho na separação.

É válido considerar que o aumento da pressão tem impacto direto no fluxo volumétrico através da membrana em virtude do mesmo ser proporcional ao aumento de pressão parcial entre a alimentação e o permeado (Eq. 2.7). Desta forma, a permeabilidade, em geral, não deveria ser impactada pela pressão. Todavia para gases como o dióxido de carbono, por exemplo, após o início do processo de plastificação da matriz polimérica e consequente aumento da mobilidade das cadeias, haverá aumento da

permeabilidade com a pressão, porém com impacto na seletividade (ADEWOLE *et al.*, 2013).

#### **4.7 – Avaliação do desempenho de membranas na separação de mistura gasosa O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

Em relação aos dados obtidos de permeações em membranas com gases puros, em geral ocorre um desvio quando comparados com avaliações realizadas com misturas gasosas. Entretanto, este efeito é mais pronunciado com componentes que promovem a plastificação da matriz polimérica. Este fenômeno é comum quando na separação há gases altamente condensáveis, por exemplo, o gás carbônico ou em operações envolvendo condições mais extremas como elevadas pressões e temperaturas (YONG *et al.*, 2014). Todavia, se os gases não interagem fortemente com o material da membrana, a seletividade intrínseca obtida com gases puros e a seletividade determinada com mistura gasosa estarão próximas da igualdade. Como exemplo, cita-se a separação com os gases oxigênio e nitrogênio (BAKER, 2004).

Neste contexto, através do uso de um espectrômetro de massas para análise do permeado, avaliou-se a influência da alimentação sendo uma mistura gasosa O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> preparada em laboratório e armazenada em cilindro, contendo aproximadamente 24% de O<sub>2</sub> de modo a simular o ar atmosférico. A pressão de teste foi igual a 5 bar.

A concentração de oxigênio no permeado obtida, utilizando um filme de PU com 150 µm de espessura, foi igual a 56%, que corresponde a uma seletividade real de 4, calculada conforme Eq. 2.9. Este valor é semelhante à seletividade ideal determinada para a membrana de PU (120 µm) a 4 bar, cujo valor médio foi igual a 4,1. Tal fato corrobora o que foi discutido acerca da possibilidade de se inferir que os dados de seletividade obtidos com gases puros possam ser transportados para a condição de separação de misturas quando não há espécies plastificantes, como o CO<sub>2</sub> (YONG *et al.*, 2014).

Esta avaliação não pode ser realizada com as membranas mistas contendo o UiO-66 devido a ocorrência de defeito no espectrômetro. Porém, ao admitir que a diferença entre a seletividade ideal e real é pouco significativa na separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e considerando a seletividade igual a 8,1, determinada para o filme contendo 28% m/m de UiO-66, a respectiva concentração de oxigênio na permeado obtida com este material

seria em torno 68%, valor consideravelmente maior em relação aos verificados para polímeros comerciais, entre 28 e 40% (ALQAHEEM *et al.*, 2017). Obviamente, deve-se considerar também o custo das membranas nos processos de separação, porém como ocorre com qualquer ciclo de desenvolvimento de novos materiais, as vantagens do uso podem favorecer a expansão do mercado e consequentemente viabilizar o aumento de escala. Além disso, como discutido no Capítulo 2, os processos convencionais para a separação do ar atmosférico são intensivos no consumo de energia, o que motiva os estudos na área de materiais para composição de membranas.

#### 4.8 – Desempenho das membranas de matriz mista na separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Como relatado na revisão bibliográfica deste trabalho, a necessidade de mitigação dos impactos do efeito estufa através de tecnologias de captura de dióxido de carbono tem sido objeto de diversos estudos nos últimos anos, incluindo os processos com membranas. Neste cenário, avaliou-se o desempenho da membrana de matriz mista contendo o MOF UiO-66 na separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Desta forma, na Tabela 4.7 são mostrados os dados obtidos com a membrana mista contendo 28% m/m de UiO-66, sintetizada pela metodologia 2 (melhor dispersão), além de alguns resultados da literatura para o MOF em questão.

Tabela 4.7 – Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para o par CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do dióxido de carbono; P<sub>N<sub>2</sub></sub> = permeabilidade do nitrogênio;  $\alpha$  = seletividade ideal.

Membrana	Condições	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (Barrer)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (Barrer)	$\alpha$ (P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /P <sub>N<sub>2</sub></sub> )	Referência
PU	4 bar e T <sub>ambiente</sub>	46 ± 0,2	0,8 ± 0,02	56 ± 1,4	Este trabalho
PU/UiO-66 (Zr) 72/28 m/m	4 bar e T <sub>ambiente</sub>	37 ± 1,2	0,3 ± 0,02	112 ± 4,4	Este trabalho
PIM-1	1 bar e 25°C	4900	120	41	KHDHAYYER <i>et al.</i> (2017)
PIM-1/UiO-66 (Zr) 77/23 m/m	1 bar e 25°C	8000	350	23	KHDHAYYER <i>et al.</i> (2017)
PIM-1	4 bar e 25°C	3054 ± 80	190 ± 12	16,1 ± 1,0	EASAN <i>et al.</i> (2018)
PIM-1/UiO-66 (Zr) 90/10 m/m	4 bar e 25°C	5210 ± 233	315 ± 21	16,5 ± 1,1	EASAN <i>et al.</i> (2018)
PEBA	3 bar e 20°C	50	0,23	86	JIN <i>et al.</i> (2016)
PEBA/UIO-66 92,5/7,5 m/m	3 bar e 20°C	82	0,81	100	JIN <i>et al.</i> (2016)

Em relação ao desempenho da membrana de PU, considerando a natureza elastomérica da matriz, espera-se que gases mais condensáveis, com sorção preferencial, permeiem em maior escala, tal como o dióxido de carbono em relação ao nitrogênio. Neste contexto, a sorção pode ser associada à temperatura crítica dos gases, sendo igual a 300K para o CO<sub>2</sub> e 126K para o N<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2008).



Com a adição do UiO-66 na matriz de PU, mesmo havendo uma redução da permeabilidade, do mesmo modo observado para o O<sub>2</sub>, possivelmente pelo bloqueio parcial dos poros do MOF, houve um ganho de 100% na seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. De acordo com a Figura 4.29, a afinidade do MOF pelo dióxido de carbono em comparação ao nitrogênio é evidente dada a diferença nas capacidades de adsorção. Os sítios metálicos coordenados com insaturações permitem a formação de um dipolo que interagirá preferencialmente com o CO<sub>2</sub>, que apresenta elevado momento quadrupolar (NASERI *et al.*, 2015). Na pressão igual a 5 bar, o dado obtido abaixo nesta Tese (5,3 mmol/g) foi um pouco maior em relação ao do trabalho de AHMAD *et al.* (2018), cujo valor de capacidade de adsorção foi igual a 4,3 mmol/g. Esta diferença pode ser decorrente do pré-tratamento utilizado para remoção de moléculas de solvente adsorvidas nos poros, pois no estudo citado a amostra foi tratada a 100°C por 8 horas e para a obtenção dos dados da Figura 4.29, foi realizado um tratamento térmico a 200°C por 20 horas, o que pode ter influenciado na remoção de material dos poros das amostras de MOF.

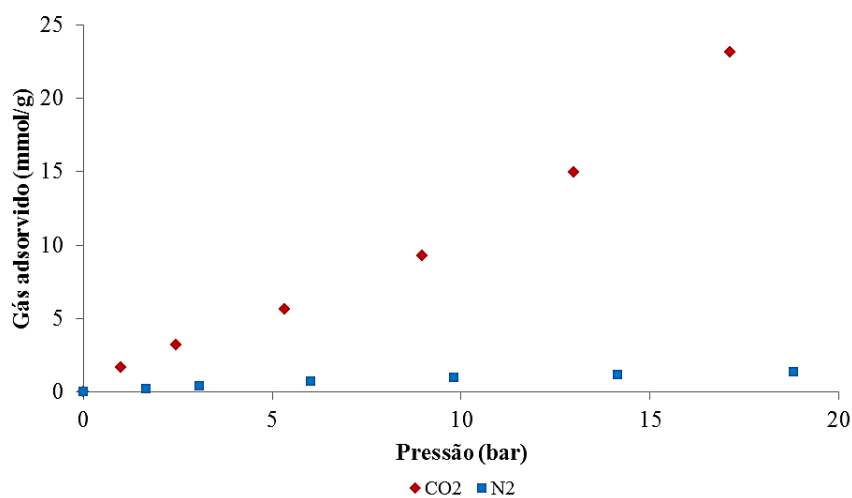


Figura 4.29 – Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> obtidas com o MOF UiO-66 a 25°C.

Sobre os demais trabalhos presentes na Tabela 4.8, tanto KHDHAYYER *et al.* (2017) como EASAN *et al.* (2018) utilizaram o PIM-1 como matriz polimérica que conferiu uma permeabilidade extremamente elevada na membrana mista, como esperado para matrizes com estrutura microporosa (BUDD *et al.*, 2018), porém com baixa seletividade em relação ao filme de PU/UiO-66 (28% m/m).

Ao comparar os resultados obtidos nesta Tese com o estudo de Jin *et al.* (2016), a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> é mais pronunciada. Os polímeros PEBA e PU apresentam

temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $-50^\circ\text{C}$  (JIN *et al.*, 2016) e  $-30^\circ\text{C}$  (HUANG *et al.*, 2018), respectivamente. A presença de grupamentos rígidos na cadeia principal, como o anel benzênico do grupo uretano, confere rigidez à mesma e consequente restrição ao movimento dos segmentos de cadeia, o que tende a aumentar a  $T_g$  do polímero (WANG *et al.*, 2011). Desta forma, os gases permearão preferencialmente através do PEBA em relação ao PU. Apesar dos aspectos discutidos a respeito da permeabilidade favorecida no polímero PEBA, a membrana contendo 28% m/m do UiO-66 apresentou maior seletividade, indicando que este compósito apresentase como promissor para a separação de  $\text{CO}_2$ .

Na Figura 4.30 segue o diagrama de Robeson (2008) para o par  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  com os dados de permeabilidade e seletividade do filme de PU e da membrana compósita, além de alguns dados de desempenho de materiais da literatura (\*). Verifica-se que com a membrana mista sintetizada, o limite de Robeson foi atingido, corroborando o potencial do material para a separação  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

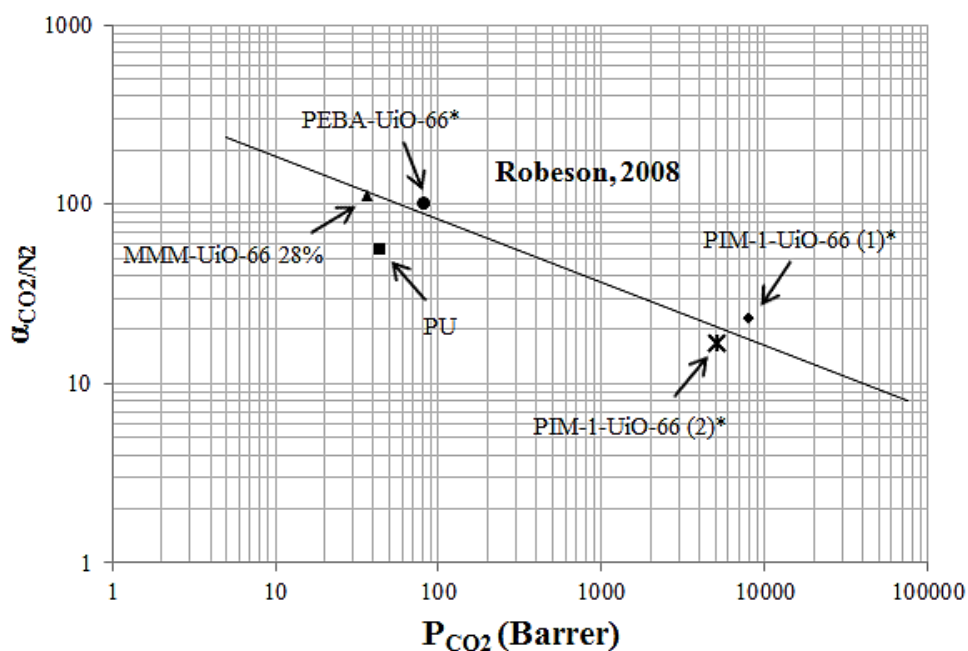


Figura 4.30 – Correlação entre permeabilidade e seletividade para o par  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  considerando os dados do PU e da membrana mista contendo 28% m/m do UiO-66 e dados da literatura (\*): PEBA-UiO-66 (JIN *et al.*, 2016), PIM-1-UiO-66 (1) (KHDHAYYER *et al.*, 2017) e PIM-1-UiO-66 (2) (EASAN *et al.*, 2018).

Como citado no tópico anterior, o desvio entre os resultados obtidos com gases puros e misturas gasosas deve ser considerado, principalmente na presença de espécies altamente condensáveis como o dióxido de carbono. Neste contexto, foi realizada a separação da mistura gasosa constituída por 27% v/v de  $\text{CO}_2$ , de modo a simular a

composição de gases exaustos (WU *et al.*, 2017), com a medição da concentração do permeado em um cromatógrafo, pois o espectrômetro de massas ainda não estava disponível para uso.

Com o objetivo de minimizar os erros experimentais no sistema de separação, naturalmente mais complexo por envolver misturas gasosas, sintetizou-se um filme contendo 28% m/m do MOF UiO-66, com uma espessura média de 68  $\mu\text{m}$ . Outra medida adotada para promover o aumento do fluxo através da membrana foi a realização dos testes em uma pressão mais elevada, sendo igual a 10 bar. Estas medidas permitiram que a obtenção da triplicata fosse obtida no mesmo dia, com 3 horas de análise para cada ponto.

No que se refere aos resultados de desempenho da membrana compósita em comparação com o filme integral de PU, os dados são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Avaliação da separação  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  com filme integral de PU e membrana mista contendo o UiO-66.

<b>Parâmetros</b>	<b>PU</b>	<b>PU + UiO-66 28%</b>
Alimentação $\text{CO}_2$ (%)	$27 \pm 1,9$	$27 \pm 1,9$
Permeado $\text{CO}_2$ (%)	$74 \pm 1,8$	$86 \pm 0,9$
Seletividade real	$7,8 \pm 1,5$	$16,6 \pm 1,9$

A partir dos dados obtidos, verifica-se que a seletividade real próxima a 17, de acordo com a Eq. 2.9, propiciou a produção de uma corrente com uma concentração média de 86% v/v de  $\text{CO}_2$  no permeado. Caso fosse considerada a seletividade ideal, igual a 112, para a estimativa da composição deste permeado, seria obtido um teor médio de 98% v/v de dióxido de carbono. Deste modo, em estudos de separação envolvendo gases capazes de promover a plastificação de matrizes poliméricas, é fundamental que avaliações com misturas gasosas sejam realizadas para tornar os resultados de desempenho mais aderentes com a realidade. É possível observar também que a presença do UiO-66 na matriz polimérica promoveu um aumento na seletividade do filme misto em torno de 100% em relação à membrana integral, assim como ocorrido com a separação dos gases puros, o que corrobora o potencial do material para a separação  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

Apesar da diferença entre o valor ideal e real de concentração de CO<sub>2</sub> na saída do permeado de um processo com separação por membranas, o desempenho obtido está próximo ao da membrana comercial Polaris<sup>TM</sup> da MTR, uma das mais utilizadas para tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão. A seletividade deste material permite a obtenção de correntes de permeado com até 90% v/v na separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em módulos de permeação (SCHOLES *et al.*, 2016) . Entretanto, deve-se ressaltar que o desempenho médio obtido em sistemas modulares tende a ser menor em relação aos filmes densos em virtude da variação de parâmetros, tais como a força motriz ao longo do comprimento de fibras ocas, por exemplo, pelo esgotamento do componente mais permeável, como pode ser verificado no ANEXO C.

# Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

## 5.1 – Conclusões

Em virtude da necessidade de se desenvolver membranas que possuam melhores desempenhos que os materiais comerciais para a separação  $O_2/N_2$ , de modo a permitir a obtenção de correntes com maior pureza em oxigênio para promover a competição com processos comerciais mais intensivos em energia, houve avanços através do desenvolvimento desta tese. Como mencionado no Capítulo 1, o uso de membranas de matriz mista permite conjugar as vantagens do processamento dos polímeros com a afinidade das partículas dos materiais adsorventes pelos gases de interesse. A utilização de MOFs na síntese das membranas mistas possibilita a suplantação da limitação mais citada acerca do uso de partículas inorgânicas, que seria a baixa compatibilidade partícula-polímero.

Em relação à avaliação dos polímeros para constituir a matriz polimérica da membrana mista, o poliuretano base éter foi escolhido a partir das caracterizações que indicaram que o mesmo possui elevada resistência à degradação térmica e considerável mobilidade dos segmentos de cadeia. Desta forma, o PU seria capaz de prover permeabilidade favorável ao oxigênio sem mascarar o efeito da seletividade propiciado pela presença dos MOFs na matriz da membrana.

Sobre a síntese das membranas de matriz mista para a separação  $O_2/N_2$  com os MOFs UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) e MOF-177, o resultado mais promissor foi obtido com o filme contendo o primeiro MOF (28% m/m), com ganho na seletividade próximo a 37% em relação ao polímero puro. É válido destacar que no filme com o MOF-177, a modificação da estrutura cristalina, indicada pelas caracterizações realizadas, possivelmente através do contato com a água presente no ambiente, impactou diretamente o desempenho na separação de interesse.

As análises de adsorção dos gases  $O_2$  e  $N_2$  realizadas com o UiO-66 mostraram que há um ligeiro favorecimento ao primeiro gás, porém não o suficiente para justificar o aumento da seletividade na membrana mista contendo o MOF exclusivamente pela sorção do oxigênio. Foi sugerido que a obstrução parcial dos poros pela intrusão de

cadeias do polímero, assim como a presença de moléculas remanescentes de solvente/água na estrutura do MOF, com embasamento na literatura, poderia promover a difusão seletiva do oxigênio, por ser uma molécula menor.

Conforme as micrografias da membrana contendo 28% m/m do UiO-66, foi possível observar a presença de aglomerados e então uma nova metodologia de síntese do filme foi adotada, promovendo um aumento na seletividade em relação ao PU próximo a 100%. A partir da definição da segunda metodologia para síntese de membranas, o efeito da concentração também foi avaliado e foi possível verificar que os dados de permeabilidade ao oxigênio em todos os filmes estavam condizentes com o modelo de Maxwell sem simplificações, ou seja, a permeação depende da influência do polímero e da partícula. Todavia, de acordo com a região delimitada para a validade do modelo e o posicionamento dos dados, pode-se indicar que os poros do MOF podem estar parcialmente bloqueados, conforme discussão anterior.

A separação com mistura gasosa  $O_2/N_2$  foi realizada, porém apenas com o filme de poliuretano. Contudo, observou-se que a seletividade real calculada foi semelhante a ideal, o que corroborou a possibilidade de se inferir que os dados de seletividade obtidos com gases puros podem ser transportados para a condição de separação de misturas.

O melhor desempenho foi obtido com a membrana constituída por 28% m/m e mesmo que o material não tenha suplantado o limite de Robeson (2008), o potencial do material para a separação  $O_2/N_2$  deve ser destacado, pois a seletividade foi consideravelmente maior que a obtida com materiais comerciais.

A relevância de se avaliar alternativas para mitigação dos impactos do efeito estufa através de tecnologias de captura de dióxido de carbono motivou a avaliação da separação  $CO_2/N_2$ . A membrana contendo 28% do UiO-66 foi empregada no estudo e o ganho na seletividade próximo a 100% foi promissor quando comparado com outros trabalhos da literatura, inclusive atingindo o limite de Robeson. Para este par, diferentemente do que foi observado na separação  $O_2/N_2$ , a adsorção consideravelmente maior do  $CO_2$  frente ao  $N_2$  pode justificar o aumento na seletividade da membrana mista.

A avaliação com mistura gasosa também foi realizada para o par  $CO_2/N_2$  e como esperado para correntes gasosas que contenham componentes plastificantes como o

dióxido de carbono, houve decréscimo na seletividade frente ao resultado obtido com gases puros. Todavia, o valor encontrado permitiria a obtenção de permeado com concentrações de CO<sub>2</sub> próximas as de materiais comerciais.

Como as membranas densas isotrópicas não apresentam interesse do ponto de vista comercial devido à resistência ao transporte promovida pela espessura relativamente elevada dos filmes, houve a síntese de membranas de camada dupla. Apesar dos estudos com variação de composição das soluções e tempo de exposição ao ambiente antes da imersão da solução em banho de precipitação, não foi possível obter um material com pele sem defeitos, como constatado através dos testes de permeação. Estudos mais abrangentes acerca das variáveis presentes na síntese de membranas de cama dupla, principalmente considerando a presença de partícula na solução da pele mostram-se necessários.

A modelagem simplificada representando a transferência de massa na membrana permitiu avaliar a influência da seletividade ao oxigênio em diversas variáveis de processo, além de tornar evidente a relevância do desenvolvimento de materiais com elevada afinidade ao gás de interesse para viabilizar técnico-economicamente a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, através do emprego de membranas de matriz mista.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que há potencial no uso de MOFs para separação de gases ao comparar-se o desempenho com membranas comerciais. Ainda que se deva considerar também o custo das membranas nos processos de separação, como ocorre com qualquer ciclo de desenvolvimento de novos materiais, as vantagens do uso podem favorecer a expansão do mercado e conseqüentemente viabilizar o aumento de escala. Além disso, como discutido no Capítulo 2, os processos convencionais para a separação do ar atmosférico são intensivos no consumo de energia, o que motiva os estudos na área de materiais para composição de membranas.

## **5.2 – Sugestões para trabalhos futuros**

Como o tema separação de gases com membranas de matriz mista é bastante amplo, com diferentes aspectos a serem considerados, seguem algumas sugestões para a continuidade do trabalho desenvolvido nesta tese:

- Avaliação de outros MOFs com potencial para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>;

- Avaliação de outras misturas gasosas de interesse na indústria, tais como H<sub>2</sub>/hidrocarbonetos leves, compostos orgânicos voláteis/ar ou N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub><sup>+</sup>/CH<sub>4</sub>, por exemplo;
- Avaliação do uso de polímeros vítreos, por exemplo, que por apresentarem seletividade intrínseca maior, podem maximizar o efeito da presença dos MOFs;
- Avaliação de diferentes metodologias de dispersão e maior faixa de concentração dos MOFs de modo a maximizar o desempenho na separação gasosa.
- Estudo da estabilidade das membranas mistas com gases úmidos através da avaliação do desempenho nesta condição;
- Síntese de membranas mistas com a geometria de fibra oca por apresentar a maior relação área/volume, portanto com maior potencial para uso comercial.



## Referências Bibliográficas

- ADAMS, R., CARSON, C., WARD, J., TANNENBAUM, R., KOROS, W. J., “Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations”, **Microporous Mesoporous Materials** v. 131, pp.13-20, 2010.
- ADEWOLE, J. K., AHMAD, A. L., ISMAIL, S. et al., “Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review”, **International Journal of Greenhouse Gas Control** v. 17, pp. 46-65, 2013.
- AFARANI, H. T., SADEGHI, M., MOHEB, A. et al., “Optimization of the gas separation performance of polyurethane–zeolite 3A and ZSM-5 mixed matrix membranes using response surface methodology”, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, In Press, 2018.
- AHMAD, M. Z., MARTIN-GIL, V., PERFILOV, V. et al., “Investigation of a new copolyimide, 6FDA-bisP and its ZIF-8 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation”, **Separation and Purification Technology** v. 207, pp. 523-534, 2018.
- ALAVI, S., “Selective guest docking in metal–organic framework materials”, **ChemPhysChem**, v. 11, pp. 55-57, 2010.
- ALONSO, A., MORAL-VICO, J., MARKEB, A. A. et al., “Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane”, **Science of the Total Environment** v. 595, pp. 51-62, 2017.
- ALQAHEEM, Y., ALOMAIR, A., VINOBA, M. et al., “Polymeric Gas-Separation Membranes for Petroleum Refining”, **International Journal of Polymer Science** v. 117, pp. 1-19, 2017.
- AMARAL, R. A, CERQUEIRA, P., “Determinação da permeabilidade e Coeficiente de Difusão de Polímeros no sistema PG-MS”, 2015.

- ANJUM, M. W., VERMOORTELE, F., KHAN, A. L., et al., “Modulated UiO-66-Based Mixed-Matrix Membranes for CO<sub>2</sub> Separation”, **ACS Applied Materials & Interfaces** v. 5, pp. 25193-25201, 2015.
- ASGHARI, M., MOSADEGH, M., HARAMI, H. R., “Supported PEBA-zeolite 13X nano-composite membranes for gas separation: Preparation, characterization and molecular dynamics simulation”, **Chemical Engineering Science** v. 167, pp. 67-78, 2018.
- ATTFIELD, M. P., KHDHAYYER, M., BUSHELL, A. F. et al., “Mixed matrix membranes based on MIL-101 metal–organic frameworks in polymer of intrinsic microporosity PIM-1”, **Separation and Purification Technology** v. 212, pp. 545-554, 2019.
- BAGDI, K., MOLNÁR, K., WACHA, A. et al., “Hierarchical structure of phase-separated segmented polyurethane elastomers and its effect on properties”, **Polymer International** v. 60, pp. 529-536, 2011.
- BAKER, R. W., **Membrane Technology and Application**. 2 ed. New York, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- BALLISTRERI, A., GAROZZO, D., MONTAUDO, G., “Mass Spectral Characterization and Thermal Decomposition of Poly(dimethylsiloxane)”, **Macromolecules** v. 17, pp. 1312-1315, 1984.
- BARKER, D. J., TURNER, S. A., NAPIER-MOORE et al., “CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry”, **Energy Procedia** v. 1, pp. 87-94, 2009.
- BAROOAH, M., MANDAL, B., “Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> separation performance of novel PVA/PG/ZIF-8 mixed matrix membrane”, **Journal of Membrane Science** v. 572, pp. 198-209, 2009.
- BASF, “Thermoplastic Polyurethane Elastomers”. Disponível em: <http://www.polyurethanes.basf.de>. Acesso em: 3 dez. 2018.
- BASU, S., CANO-ODENA, A., VANKELECOM, I. F. J., “Asymmetric Matrimid®/[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] mixed-matrix membranes for gas separations”, **Journal of Membrane Science** v. 362, pp. 478-487, 2010.

- BASU, S., CANO-ODENA, A., VANKELECOM, I. F. J., “MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations”, **Separation and Purification Technology** v. 81, pp. 31-40, 2011.
- BHIDE, B. D., STERN S.A., “A new evaluation of membrane processes for the oxygen-enrichment of air. Identification of optimum operating conditions and process configuration”, **Journal of Membrane Science** v. 62, pp. 13-35, 1991.
- BLUME, I., SCHWERING, P. J. F., MULDER, M. H., SMOLDERS, C. A., Vapor Sorption and Permeation Properties of Poly(dimethylsiloxane) Films, **Journal of Membrane Science** v. 61, pp. 85-97, 1991.
- BRAGA JUNIOR, W. B., 2011, *Desenvolvimento de membranas anisotrópicas compostas de poliuretano/poli(éter sulfona) para recuperação de hidrocarbonetos voláteis*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BRISTOW, J. K., SVANE, K. L., TIANA, D. et al., “Free Energy of Ligand Removal in the Metal – Organic Framework UiO-66”, **The Journal of Physical Chemistry C** v. 120, pp. 9276-9281, 2016.
- BURTCH, N. C., JASUJA, H., WALTON, K. S., “Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks”, **Chemical Reviews** v. 114, pp. 10575-10612, 2014.
- BUDD, P. M., MCKEOWN, N. B., GHANEM, K. J. et al., “Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: polybenzodioxane PIM-1”, **Journal of Membrane Science** v. 325, pp. 851-860, 2008.
- BUSHELL, A. F., ATTFIELD, M. P., MASON, C. R. et al., “Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8”, **Journal of Membrane Science** v. 427, pp. 48-62, 2013.

CACHO-BAILO, F., CATALÁN-AGUIRRE, S., ETXEBERRÍA-BENAVIDES, M. et al., “Metal-organic framework membranes on the inner-side of a polymeric hollow fiber by microfluidic synthesis”, **Journal of Membrane Science** v. 476, pp. 277-285, 2015.

**Cambridge Structural Database.** Base de dados.

CANEVAROLO JR, S. V., 1991, Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1 – o amortecimento ( $\tan \delta$ ), **Boletim ABPol** v. 6, pp. 37.

CANEVAROLO JR, S. V., **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2002.

CAR, A., STROPNIK, C., PEINEMANN, K. V., “Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOFs) for gas separation”, **Desalination** v. 200, pp. 424-426, 2006.

CARREIRA, S., 2009, *Unidades de Geração de Oxigénio por PSA para uso medicinal – plano de implementação e certificação*, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal.

CARVALHO, R.B., 2005, *Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CASTOLDI, M. T., PINTO, J. C., MELO, P. A., “Modeling of the Separation of Propene/Propane Mixtures by Permeation through Membranes in a Polymerization System”, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 46, pp.1259-1269, 2007.

CASTRO, L. A. S., 2002, **Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura**, Rio Grande do Sul, Documentos 93, Embrapa.

CASTRO-MUÑOZ, R., FÍLA, V., MARTIN-GIL, V., MULLER, C., “Enhanced CO<sub>2</sub> permeability in Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for separating binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures”, **Separation and Purification Technology** v. 210, pp. 553-562, 2019.

- CAVKA, J. H., JAKOBSEN, S., OLSBYE, U., GUILLOU, N., LAMBERTI, C., BORDIGA, S., LILLERUD, K. P., “A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability”, **Journal of the America Chemical Society** v. 130, pp. 13850-13851, 2008.
- CHAE, H. K., SIBERIO-PÉREZ, K., J., KIM, J et al., “A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals”, **Nature** v. 427, pp. 523-527, 2004.
- CHEN, X. Y., THANG, H. V., RODRIGUE, D., KALIAGUINE, S., “Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation”, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 51, pp. 6895-6906, 2012.
- CHOWDHURY, P.; BIKKINA, C.; GUMMA, S., “Gas adsorption Properties of the Chromium-Based Metal Organic Framework MIL 101”, **Journal of Physical Chemistry C** v. 113, pp. 6616-6621, 2009.
- CHUNG, T., CAO, C., CHEN, S. B., DONG, Z., “The study of elongation and shear rates in spinning process and its effect on gas separation performance of Poly(ether sulfone) (PES) hollow fiber membranes”, **Chemical Engineering Science** v. 59, pp. 1053-1062, 2004.
- CHUNG, T., JIANG, L.Y., LIA, Y., KULPRATHIPANJA, S., “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation”, **Progress in Polymer Science** v. 32, pp. 483-507, 2007.
- COLE, W. A., WAKEHAM, W. A., “The Viscosity of Nitrogen, Oxygen, and Their Binary in the Limit of Zero Density”, **The Journal of Physical Chemistry** v. 14, pp. 209-226, 1985.
- CORONAS, J., AHMAD, M. Z., NAVARRO, M. et al., “Enhanced gas separation performance of 6FDA-DAM based mixed matrix membranes by incorporating MOF UiO-66 and its derivatives”, **Journal of Membrane Science** v. 558, pp. 64-77, 2018.

- COSTA, E.S., 2010, *Síntese de materiais híbridos metalorgânicos de Cr (III) e de Zr (IV) com derivados do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico*, Dissertação de M.Sc., IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CRANE Co., **Flow of Fluids Through Valves, Fittings and Pipe**, Stamford, Technical Paper N°410, Crane Company, 2009.
- DAI, Y., JOHNSON, J. R., KARVAN, O., SHOLL, D. S., KOROS, W. J., “Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations”, **Journal of Membrane Science** v. 401-402, pp. 76-82, 2012.
- DA SILVA, E. F., BOOTH, A. M., “Emissions from Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture Plants”, **Environmental Science and Technology** v. 47, pp. 659-660, 2013.
- DAVID, J., TROLLIARD, G., VOLKIRINGER, C. et al., “Synthesis of zirconium oxycarbide powders using metal–organic framework (MOF) compounds as precursors”, **RSC Advances** v. 5, pp. 51650-51661, 2015.
- DECOSTE, J. B., WESTON, M., FULLER, P. E et al., “Metal–Organic Frameworks for Oxygen Storage”, **Angewandte Chemie International Edition** v. 53, pp. 14092-14095, 2014.
- DIESTEL, L., LIU, X. L., LI, Y. S., YANG, W. S., CARO, J., “Comparative permeation studies on three supported membranes: Pure ZIF-8, pure polymethylphenylsiloxane, and mixed matrix membranes”, **Microporous and Mesoporous Material** v. 189, pp. 210-215, 2014.
- DILSHAD, M. R., ISLAM, A., HAMIDULLAH, U. et al., “Effect of alumina on the performance and characterization of cross-linked PVA/PEG 600 blended membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation”, **Separation and Purification Technology** v. 210, pp. 627-635, 2019.
- DOROSTI, F., OMIDKHAH, M., ABEDINI, R., “Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218”, **Journal of Natural Gas Science and Engineering** v. 25, pp. 88-102, 2015.

- DUAN, C., JIE, X., LIU, D. et al., “Post-treatment effect on gas separation property of mixed matrix membranes containing metal organic frameworks”, **Journal of Membrane Science** v. 466, pp. 92-102, 2014.
- DUARTE, T. L., 2003, *Desenvolvimento de membranas contendo metais de transição para o transporte facilitado de propeno*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DUARTE, L. T., HABERT, A. C., BORGES, C. P., “Preparation and morphological characterization of polyurethane/polyethersulfone composite membranes”, **Desalination** v. 145, pp. 53-59, 2002.
- EASAN, S., BEHNAM, G., KENTO, S., **Composite Membrane And Method Of Separating Gas Using The Same**, Patent WO 2018/084264 A1.
- FAN, Y., LI, C., ZHANG, X. et al., “Tröger 's base mixed matrix membranes for gas separation incorporating NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) nanocrystals”, **Journal of Membrane Science** v. 573, pp. 359-369, 2019.
- FENG, C. Y., KHULBE, K. C., MATSUURA, T. et al., “Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications”, **Separation and Purification Technology** v. 111, pp. 43-71, 2013.
- FÉREY, G., MELLOTT-DRAZNIÉKS, C., SERRE, C., MILLANGE, F., DUTOUR, J., SURBLÉ, S., MARGIOLAKI, I., 2005, “A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pores Volumes and Surface Area”, **Science** v. 309, pp. 2040-2042, 2005.
- FÉREY, G., SERRE, C., BOURRELLY, S., VIMONT, A., et al., “An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO<sub>2</sub> Adsorption”, **Advanced Materials** v. 19, pp. 2246-2251, 2007.
- FÉREY, G., VOLKRINGER, C., LOISEAU, T., et al., “XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53 (Ga)”, **Dalton Transactions** v. 12, pp. 2241-2249, 2009.

- FERNANDES, B. M. P., 2009, *Influência do processo de reticulação no comportamento de um compósito de poli(dimetilsiloxano)*, Dissertação de M.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 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.
- FERREIRA, A. F. P., RIBEIRO, A. M., KULAÇ, S., RODRIGUES, A. E., Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al), **Chemical Engineering Science** v. 124, pp. 79-95, 2015.
- 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.
- FIGUEROA, J. D., FOUT, T., PLASYNSKI, S. et al., “Advances in CO<sub>2</sub> Capture Technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program”, **International Journal of Greenhouse Effect** v. 2, pp. 9-20, 2008.
- FOOTE, C. S., VALENTINE, J. S., GREENBERG, A et al., **Active Oxygen in Chemistry**, 1 ed. Glasgow, Chapman & Hall, 1995.
- GALIZIA, M., CHI, W. S., SMITH, Z. P. et al., “50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities”, **Macromolecules** v. 50, pp. 7809-7843, 2017.
- GALEMBECK, F., SOARES, R. F., CASTRO, S., LEITE, C. A. P., “Termoplasticidade e “Reatividade de Siliconas”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 5, pp. 23-28, 1995.
- GAO, S., ZHENG, P., LI, Z. et al., “Biomimetic O<sub>2</sub>-Evolving metal-organic framework nanoplatfrom for highly efficient photodynamic therapy against hypoxic tumor”, **Biomaterials** v. 178, pp. 83-94, 2018.
- GHALEI, B., SEMSARZADEH, M., “A novel nano structured blend membrane for gas separation”, **Macromolecular Symposia** v. 249-250, pp. 330-335, 2007.



- GIORDANO, L., GUBIS, J., BIERMAN, G. et al., “Conceptual design of membrane-based pre-combustion CO<sub>2</sub> capture process: Role of permeance and selectivity on performance and costs”, **Journal of Membrane Science** v. 575, pp. 229-241, 2019.
- GLOBAL CCS INSTITUTE, “Petrobras Santos Basin Pre-salt Oil Field CCS Project”, 2016. Disponível em: <https://www.globalccsinstitute.com/projects/petrobras-santos-basin-pre-salt-oil-field-ccs-project>. Acesso em: 24 abr. 2017.
- GOLDSMITH, J., WONG-FOY, A. G., CAFARELLA, M. J. et al., “Theoretical Limits of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks: Opportunities and Trade-Off”, **Chemistry of Materials** v. 25, pp. 3373-3382, 2013.
- GOLEMME, G., DRIOLI, E., BERNARDO, P., “Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art”, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 48, pp. 4638-4663, 2009.
- GONG, H., CHUAH, C. Y., YANG, Y. et al., “High performance composite membranes comprising Zn(pyrz)<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>) nanocrystals for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation”, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 60, pp. 279-285, 2018.
- GORGOJO, P., SIEFFERT, D., STAUDT, C., TELLEZ, C., CORONAS, J., “Exfoliated zeolite Nu-6(2) as filler for 6FDA-based copolyimide mixed matrix..membranes”, **Journal of Membrane Science** v. 411-412, pp. 146-152, 2012 .
- GRASYS, “Oxygen adsorption plants and stations”. Disponível em: <http://www.grasys.com>. Acesso em: 10 jan. 2018.
- GREATHOUSE, J. A., ALLENDORF, M. D., “The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics”, **Journal of the American Chemical Society** v. 128, pp. 10678-10679, 2006.
- GUIRGUIS, O. W., MOSELHEY, M. T. H., "Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends”, **Natural Science** v. 4, pp. 57-67, 2012.

- HABERT, C. A., BORGES, C. P., NOBREGA, R., **Processos de Separação com Membranas**, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.
- HÄGG, M., AHMAD, J., “Preparation and characterization of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane for gas separation”, **Journal of Membrane Science** v. 427, pp. 73-84, 2013.
- HAN, Y, LIU, M., LI, K. et al., “Facile synthesis of morphology- and size-controlled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization”, **CrystEngComm** v. 17, pp. 6434-6440, 2015.
- HAN, Y., WANG, Y., MA, X. et al., “Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations”, **Material Today Nano** v.3, pp. 69-95, 2018.
- HERRERA-ALONSO, J. M., MARAND, E., LITTLE, J. C. et al., “Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions”, **Journal of Membrane Science** v. 337, pp. 208-214, 2009.
- HSIEH, J. O., BALKUS Jr, K. J., MUSSELMAN, I. H., FERRARIS et al., “MIL-53 frameworks in mixed-matrix membranes”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, pp. 165-174, 2014.
- HU, J., CAI, H., REN, H. et al, “Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption”, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 49, pp. 12605-12612, 2010.
- HUANG, A., WANG, H., PENG, X. et al., “Polylactide/thermoplastic polyurethane/polytetrafluoroethylene nanocomposites with in situ fibrillated polytetrafluoroethylene and nanomechanical properties at the interface using atomic force microscopy”, **Polymer Testing** v. 67, pp. 22-30, 2018.
- HUANG, L., WANG, H., CHEN, J., WANG, Z., SUN, J., ZHAO, D., YAN, Y., “Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers”, **Microporous Mesoporous Materials** v. 58, pp. 105-114, 2003.

- IDRIS, A., MAN, Z., MAULUD, A. S. et al., “Effect of silane coupling agents on properties and performance of polycarbonate/silica MMMs”, **Polymer Testing** v. 73, pp. 159-170, 2019.
- ISMAIL, A. F., AARON, M. A., MATSUURA, T., MONTANZER-RAHMATI, M. M., “Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review”, **Separation and Purification Technology**, v. 75, pp. 229-242, 2010.
- ISMAIL, A. F., SHILTON, S. J., DUNKIN, I.R., GALLIVAN, S. L., “Direct measurement of rheologically induced molecular orientation in gas separation hollow fiber membranes and effects on selectivity”, **Journal of Membrane Science** v. 126, pp. 133-137, 1997.
- JAPIP, S., WANG, H., XIAO, Y. et al., “Highly permeable zeolitic imidazolate framework (ZIF)-71 nano-particles enhanced polyimide membranes for gas separation”, **Journal of Membrane Science** v. 467, pp. 162-174, 2014.
- JEAZET, H. B. T., STAUDT, C., JANIAC, C., “A method for increasing permeability in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation with mixed-matrix membranes made of water-stable MIL-101 and polysulfone”, **Chemical Communications** v. 48, pp. 2140-2142, 2012.
- JEAZET, H. B. T., KOSCHINE, T., STAUDT, C. et al., “Correlation of Gas Permeability in a Metal-Organic Framework MIL-101(Cr)–Polysulfone Mixed-Matrix Membrane with Free Volume Measurements by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)”, **Membranes** v. 3, pp. 331-353, 2013.
- JIN, W., SHEN, J., LIU, G. et al., “UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation”, **Journal of Membrane Science** v. 513, pp. 155-165, 2016.
- JING, X., MI, H., HUANG, H. et al., “Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)blends as self-knotting sutures”, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** v. 64, pp. 94-103, 2016.

- JOSHI, M., ADAK., B, BUTOLA, B. S., “Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications”, **Progress in Materials Science** v. 97, pp. 230-282, 2018.
- KAPTEIJN, F., SABETGHADAM, A., LIU, X. et al., “Thin mixed matrix and dual layer membranes containing metal-organic framework nanosheets and Polyactive™ for CO<sub>2</sub> capture”, **Journal of Membrane Science** v. 570-571, pp. 226-235, 2019.
- KAWAKAMI, H., HASEBE, S., AOYAMA, S. et al., “CO<sub>2</sub> separation of polymer membranes containing silica nanoparticles with gas permeable nano-space”, **Journal of Membrane Science** v. 536, pp. 148-155, 2017.
- KESKA, S., ERHAN, A., “Understanding the Potential of Zeolite Imidazolate Framework Membranes in Gas Separations Using Atomically Detailed Calculations”, **The Journal of Physical Chemistry** v. 116, pp. 15525-15537, 2012.
- KHAN, A. L., ILYAS, A., MUHAMMAD, N. et al., “Effect of zeolite surface modification with ionic liquid [APTMS][Ac] on gas separation performance of mixed matrix membranes”, **Separation and Purification Technology** v. 205, pp. 176-183, 2018.
- KHAN, A. L., ISHAQ, L., TAMIME, R. et al., “Mixed matrix membranes comprising of polysulfone and microporous Bio-MOF-1: Preparation and gas separation properties”, **Separation and Purification Technology** v.210, pp. 442-451, 2019.
- KHDHAYYER, M. R., ESPOSITO, E., A. FUOCO et al., “Mixed matrix membranes based on UiO-66 MOFs in the polymer of intrinsic microporosity PIM-1”, **Separation and Purification Reviews** v. 173, pp. 304-313, 2017.
- KHULBE, K. C., FENG, C., MATSUURA, T. et al., “Characterization of polyethersulfone-polyimide hollow fiber membranes by atomic force microscopy and contact angle goniometry”, **Journal of Membrane Science** v. 226, pp. 63-73, 2003.

- KOROS, W.J., FLEMING, G.K., “Membrane-based gas separation”, **Journal of Membrane Science** v. 83, pp. 1-80, 1993.
- KOROS, W. J., LIU, G., LABRECHE, Y. et al., “Zeolite-like MOF nanocrystals incorporated 6FDA-polyimide mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation”, **Journal of Membrane Science** v. 565, pp. 186-193, 2018.
- KOROS, W. J., MOORE, T. T., “Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes”, **Journal of Molecular Structure** v.739, pp.87–98, 2005.
- LEE, P. S., HONG, D., CHA, G. et al., “Mixed matrix membranes incorporated with three-dimensionally ordered mesopore imprinted (3DOM-i) zeolite”, **Separation and Purification Technology** v. 210, pp. 29-37, 2019.
- LEITE, T. O. C., 2013, *Síntese e Caracterização de Materiais Híbridos Metal-Orgânicos de Zr (IV) com Ácido Benzeno-1,4-Dicarboxílico com substituintes Nitro, Amino, Hidrogênio e Bromo*, Dissertação de M.Sc., Centro de Ciências Minerais e Naturais - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LEO, C. P., MOHAMMAD, A. W., AHMAD, N. N. R., AHMAD, A. L., “Interfacial sealing and functionalization of polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane using acetate-based ionic liquid in post-impregnation for CO<sub>2</sub> capture”, **Separation and Purification Technology** v. 197, pp. 439-448, 2018.
- LI, C., GREER, D., O’LEARY, B., “Advanced Materials and Membranes for Gas Separations: The UOP Approach”, **ACS Symposium Series** v. 1224, pp. 119-135, 2016.
- LI, Y., WANG, X., DING, M., XU, J., “Effects of molecular structure on the permeability and permselectivity of aromatic polyimides”, **Journal of Applied Polymer Science** v. 61, pp. 741-748, 1996.
- LI, Y., YANG, R. T., “Gas Adsorption and Storage in Metal-Organic Framework MOF-177”, **Langmuir** v. 23, pp. 12937-12944, 2007.
- LIN, H., ZHOU, M., LY, J. et al., “Membrane-Based Oxygen-Enriched Combustion”, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 52, pp 10820-10854, 2013.

- LIU, J., THALLAPALLY, P. K., McGRAIL, B. P. et al., “Progress in adsorption-based CO<sub>2</sub> capture by metal–organic frameworks”, **Chemical Society Reviews** v. 41, pp. 2308-2322, 2012.
- LIU, S., LIU, L., SUN, L. et al., “Improved CO<sub>2</sub> capture and separation performances of a Cr-based metal–organic framework induced by post-synthesis modification of amine groups”, **Polyhedron** v. 156, pp. 195-199, 2018.
- LLOYD, D.R., KIM, S. S., KINZER, K. E., “Microporous Membrane Formation via Thermally-induced Phase”, **Journal of Membrane Science** v. 64, pp. 1-11, 1991.
- LUA, A.C., SHEN, Y., “Preparation and characterization of polyimide–silica composite membranes and their derived carbon–silica composite membranes for gas separation”, **Chemical Engineering Journal** v. 220, pp. 441-451, 2013.
- LUNA, A. J. M., LEÓN, G. C., RODRÍGUEZ, S. P. G. et al., “Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance”, **Journal of Natural Gas Science and Engineering** v. 54, pp. 47-53, 2018.
- LUQUE, R., LAM, F. L., **Sustainable Catalysis: Energy-Efficient Reactions and Applications**, Weinheim, Wiley-VCH, 2018.
- MACNEIL, I. C., “Thermal degradation mechanisms of some addition polymers and copolymers”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 40, pp. 21-41, 1997.
- MARTINS, F. S., 2017, *Síntese de membranas de matriz mista com materiais híbridos metalorgânicos de Zr para captura de CO<sub>2</sub>*, Dissertação de M.Sc., IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MATSUURA, T., **Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes**, Flórida, CRC Press, 1993.

- MCREYNOLDS, K., 1986, "Generon air separation systems-membranes in gas separation and enrichment". In: *Proceedings of the 4th BOC Priestley Conference*, pp. 342-350, Royal Society of Chemistry, London.
- MESHKAT, S., KALIAGUINE, S., RODRIGUES, D., "Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53(Al) in Pebax® MH-1657 for CO<sub>2</sub> separation", **Separation and Purification Technology**, v. 200, pp. 177-190, 2018.
- MUBASHIR, M., FONG, Y. Y., KEONG, L. K. et al., "Efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/cellulose acetate (CA) mixed matrix membranes", **Separation and Purification Technology** v. 199, pp. 140-151, 2018.
- MUBASHIR, M., FONG, Y. Y., LENG, C. T. et al., "Optimization of spinning parameters on the fabrication of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/cellulose acetate (CA) hollow fiber mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation", **Separation and Purification Technology** v. 215, pp. 32-43, 2019.
- MURALI, R. S., SANKARSHANA, T., SRIDHAR, S. "Air Separation by Polymer-based Membrane Technology", **Separation & Purification Reviews** v. 42, pp. 130-186, 2013.
- NAJI, L., AGHAEI, Z., ASL, V. H. et al., "The influence The influence of fumed silica content and particle size in poly (amide 6-bethylene oxide) mixed matrix membranes for gas separation", **Separation and Purification Technology** v. 199, pp. 47-56, 2018.
- NASERI, M., MOUSAVI, S. F., MOHAMMADI, T. et al., "Synthesis and gas transport performance of MIL-101/Matrimid mixed matrix membranes", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 29, pp. 249-256, 2015.
- NIK, O. G., CHEN, X. Y., KALIAGUINE, S., "Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation", **Journal of Membrane Science**, v. 413-414, pp. 48-61, 2012.

- OGBOLE, E. O., LOU, J., ILIAS, S. et al., “Influence of surface-treated SiO<sub>2</sub> on the transport behavior of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> through polydimethylsiloxane nanocomposite membrane”, **Separation and Purification Technology** v. 175, pp. 358-364, 2017.
- 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.
- OZEN, H. A., OZTURK, B., “Gas separation characteristic of mixed matrix membrane prepared by MOF-5 including different metals”, **Separation and Purification Technology** v. 211, pp. 514-521, 2019.
- PARK, K. S., NI, Z., COTÊ, A. P., et al., “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, pp. 10186-10191, 2006.
- PARKER, “Membrane modules for nitrogen and oxygen generator systems”. Disponível em: <<http://www.parker.com>>. Acesso em: 6 jan. 2019.
- PEINEMMAN, K., “Membrane Based Gas Separation – past, presence and future”, **Membrane** v.31, pp. 165-169, 2006.
- PEREZ, E. V., BALKUS, K.J., FERRARIS, J.P. et al., “Mixed matrix membranes containing MOF-5 for gas separations”, **Journal of Membrane Science** v. 328, pp. 165-173, 2009.
- PISCOPO, C. G., TRAPANI, F., POLYZOIDIS, A. et al., “Positive effect of the fluorine moiety on the oxygen storage capacity of UiO-66 metal–organic frameworks”, **New Journal of Chemistry** v. 40, pp. 8220-8224, 2016.
- POLLO, L. D., 2008, *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- POLYK TECHNOLOGIES, “Products to Support R&D”. Disponível em: <<http://www.polyk-lab.com>>. Acesso em: 20 jan. 2019.



- RAMOS, L. O., 2012, *Membranas compostas de poliuretano para fracionamento de misturas benzeno/hexano por evaporação*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RAMSAHYE, N. A., TRENS, P, SHEPERD, C. et al., “The effect of pore shape on hydrocarbon selectivity on UiO-66(Zr), HKUST-1 and MIL-125(Ti) metal organic frameworks: Insights from molecular simulations and chromatography”, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 189, pp. 222-231, 2014.
- REZENDE, C. G. F., 2016, *Sorção de propano e propeno em membrana de poliuretano contendo nanopartículas de prata*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RIBEIRO, J. S., 2014, *Síntese e caracterização dos materiais híbridos metal-orgânicos MIL-101(Cr), UIO-66 e membranas de matrizes mistas para captura de CO<sub>2</sub>*, Dissertação de M.Sc., IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RIBEIRO, R. P. P. L., ESTEVES, I. A. A. C., MOTA, J. P. B., CAMACHO, B. C. R., “Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework”, **Separation and Purification Technology** v. 141, pp. 150-159, 2015.
- ROBESON, L.M., “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes”, **Journal of Membrane Science** v. 62, pp. 165-185, 1991.
- ROBESON, L. M., “The upper bound revisited”, **Journal of Membrane Science** v. 320, pg. 390-400, 2008.
- RODRIGUES, M. A., RIBEIRO, J. S., COSTA, E. S., MIRANDA, J. L., FERRAZ, H. C., “Nanostructured membranes containing UiO-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation”, **Separation and Purification Technology** v. 192, pp. 491-500, 2018.
- ROUSELL, J. L.C., YAGHI, O. M., “Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks”, **Angewandte Chemie International Edition** v. 44, pp. 4670-4679, 2005.

- RUE, D. M., SERVATIES, J., WOLF, W., **Industrial Glass Bandwidth Analysis**. In: Final Report for U.S. Department of Energy, Contract No. DE-FC36-03GO13092, 2007.
- SABETGHADAM, A., LIU, X., GOTTMER, S. et al., “Thin mixed matrix and dual layer membranes containing metal-organic framework nanosheets and Polyactive™ for CO<sub>2</sub> capture”, **Journal of Membrane Science** v. 570-571, pp. 226-235, 2019.
- SADEGHI, M., SEMSARZADEH, M.A., BARIKANI, M., GHALEI, B., “The effect of urethane and urea content on the gas permeation properties of poly (urethane–urea) membranes”, **Journal of Membrane Science** v. 354, pp. 40-47, 2010.
- SADEGHI, M., SEMSARZADEH, M.A., BARIKANI, M., CHENAR, M.P., “Gas separation properties of polyether-based polyurethane-silica nanocomposite membranes”, **Journal of Membrane Science** v. 376, pp. 188-195, 2011.
- SADRZADEH, M., SHAHIDI, K., MOHAMMADI, T., “Synthesis and Gas Permeation Properties of a Single Layer PDMS Membrane”, **Journal of Applied Polymer Science** v. 117, pp. 33-48, 2010.
- SAHA, D., BAO, Z., JIA, F. et al., “Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A”, **Environmental Science and Technology** v. 44., pp. 1820-1826, 2010.
- SAHA, D., DENG, S., “Hydrogen Adsorption on Metal-Organic Framework MOF-177”, **Tsinghua Science and Technology** v. 15, pp. 363-376, 2010.
- SAHA, D., WEI, Z., DENG, S., “Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177”, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 33, p. 7479-7488, 2008.
- SANTOS, K. M. C., SANTOS, R. J. O., ALVES, M. M. A. et al., “Effect of high pressure CO<sub>2</sub> sorption on the stability of metalorganic framework MOF-177 at different temperatures”, **Journal of Solid State Chemistry** v. 269, pp. 320-327, 2019.

- SCHOLES, C. A., HO, T. M., WILEY, D. E., “Membrane-Cryogenic Post-Combustion Carbon Capture of Flue Gases from NGCC”, **Technologies** v. 4, pp. 14, 2016.
- SEMSARZADEH, M. A., GHALEI, B., “Preparation, characterization and gas permeation properties of polyurethane–silica/polyvinyl alcohol mixed matrix membranes”, **Journal of Membrane Science**, v. 432, pp. 115-125, 2013.
- SHARIATI, A., OMIDKHAH, M., PEDRAM, M. Z., “New permeation models for nanocomposite polymeric membranes filled with nonporous particles”, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, pp. 563-575, 2012.
- SHETE, M., KUMAR, P., BACHMAN, J. E. et al., “On the direct synthesis of Cu(BDC) MOF nanosheets and their performance in mixed matrix membranes”, **Journal of Membrane Science** v.549, pp. 312-320, 2018.
- SILVA, S. E., 2009, *Caracterização do transporte facilitado em membranas contendo biotransportadores para separação do oxigênio*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, S. E., 2016, *Desenvolvimento de membranas de matriz mista para separação de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SJOHOLM, P., INGHAM, D. B., LEHTIMAKI, M. et al., **Industrial Ventilation Design Guidebook**, Academic Press, 2001.
- SWAIDAN, R., GHANEM, B., AL-SAEEDI, M., et al., “Role of intrachain rigidity in the plasticization of intrinsically microporous triptycene-based polyimide membranes in mixed-Gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations”, **Macromolecules** v.47 pp. 7453-7462, 2014.
- TAHMOORESI, M., SABZI, F., “Sorption of methane in a series of Zn-based MOFs studied by PHSC equation of state”, **Fluid Phase Equilibria** v. 381, pp. 83-89, 2014.
- TEZEL, F. H., KENNEDY, D. A., MUJČIN, M. et al., “Cation exchange modification of clinoptilolite –thermodynamic effects on adsorption separations of carbon dioxide, methane, and nitrogen”, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 274, pp. 327-341, 2019.

- TOKAY, B., ATALAY-ORAL, Ç., ERDEM-SENATALAR, A. et al., “Ferrierite-poly(vinyl acetate) mixed matrix membranes for gas separation: A comparative study”, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 259, pp. 17-25, 2018.
- VALENZANO, L., CIVALLERI, B., CHAVAN, S. et al., “Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory”, **Chemistry of Materials** v. 23., pp. 1700-1718, 2011.
- VANKELECOM, I. F. J., MOERMANS, B., BEUCKELAER, W. et al., “Incorporation of nano-sized zeolites in membranes”, **Chemical Communications** v.24, pp. 2467-2468, 2000.
- VENNA, S. R., SEKIZKARDES, A. K., ZHOU, X. et al., “Ionic cross-linked polyether and silica gel mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation from flue gas”, **Separation and Purification Technology** v.191, pp. 301-306, 2018.
- WAHAB, M.F.A., ISMAIL, A.F., SHILTON, S.J., “Studies on gas permeation performance of asymmetric polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes using nanosized fumed silica as fillers”, **Separation and Purification Technology**, v. 86, pp. 41-48, 2012.
- WANG, B., KITAO, T., ZHANG, Y. et al., “Hybridization of MOFs and polymers”, **Chemical Society Reviews** v. 46, pp. 3108-3133, 2017.
- WANG., H., HOLMBERG, B.A., YAN, Y., “Homogeneous polymer–zeolite nanocomposite membranes by incorporating dispersible template-removed zeolite nanocrystals”, **Journal of Materials Chemistry** v. 12, pp. 3640-3643, 2002.
- WANG, H., WANG, Z., YAN, Y., “Colloidal suspensions of template-removed zeolite nanocrystals”, **Chemical Communications** v. 23, pp. 2333-2334, 2000.
- WANG, R., ZHENG, S., ZHENG, Y. et al., **Polymer matrix composites and technology**. 1 ed. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2011.
- WEAST, R. C., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 64 ed. Florida, CRC Press, 1984.

- WESSELINGH, J. A KRISHNA, R., **Mass Transfer in Multicomponent Mixtures**. 1 ed. Delft, VSSD, 2006.
- WU, X., TIAN, Z., WANG, S. et al., “Mixed matrix membranes comprising polymers of intrinsic microporosity and covalent organic framework for gas separation”, **Journal of Membrane Science** v. 528, pp. 273-283, 2017.
- YANG, K., XUE, F., SUN, Q et al., “Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177”, **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 1, pp. 713–718, 2013.
- YANG, Q., XUE, C., ZHONG, C., CHEN, J., “Molecular simulation of separation of CO<sub>2</sub> from flue gases in Cu-BTC metal–organic framework”, **AIChE Journal** v. 53, pp. 2832–2840, 2007.
- YANG, T., CHUNG, T., “High performance ZIF-8/PBI nano-composite membranes for high temperature hydrogen separation consisting of carbon monoxide and water vapor”, **International Journal of Hydrogen Energy** v.38, pp. 229-239, 2013.
- YANG, T., CHUNG, T. S., “Room-temperature synthesis of ZIF-90 nanocrystals and the derived nano-composite membranes for hydrogen separation”, **Journal of Materials Chemistry A** v.1, pp. 6081-6090, 2013.
- YANG, T., SHI, M. G., CHUNG, T., “Symmetric and Asymmetric Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)/Polybenzimidazole (PBI) Nanocomposite Membranes for Hydrogen Purification at High Temperatures”, **Advanced Energy Materials** v. 2, pp. 1358-1367, 2012.
- YEHIA, H., PISKLAK, T. J., FERRARIS, J.P., BALKUS, K. J., MUSSELMAN, I. H., “Methane facilitated transport using copper (II) biphenyl dicarboxylate-triethylenediamine poly(3-acetoxyethylthiophene) mixed matrix membranes”, **Polymer Preprints** v. 45, pp. 35-36, 2004.
- YOO, D. K., KHAN, N. A., JHUNG, S. H., “Polyaniline-loaded metal-organic framework MIL-101(Cr): Promising adsorbent for CO<sub>2</sub> capture with increased capacity and selectivity by polyaniline introduction”, **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization** v. 28, pp. 319-325, 2018.

- YONG, W. F., LI, F. Y., CHUNG, T. S., “Molecular interaction, gas transport properties and plasticization behavior of cPIM-1/Torlon blend membranes”, **Journal of Membrane Science** v. 462, pp. 119-130, 2014.
- ZHANG, M. Q., RONG, M. Z., ZHANG, H. B., FRIEDRICH, K., “Mechanical properties of low nano-silica filled high density polyethylene composites”, **Polymer Engineering & Science**, v. 43, pp. 490-500, 2003.
- ZHANG, N., WU, H., LI, F. et al., “Heterostructured filler in mixed matrix membranes to coordinate physical and chemical selectivities for enhanced CO<sub>2</sub> separation”, **Journal of Membrane Science** v. 567, pp. 272-280, 2018.
- ZHANG, Y., MUSSELMAN I. H., FERRARIS, J. P. et al., “Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS”, **Journal of Membrane Science** v. 313, pp. 170-181, 2008.
- ZHANG, Y., SUNARSO, J., LIU, S. et al., “Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review”, **International Journal of Greenhouse Gas Control** v. 12, pp. 84-107, 2013.
- ZORNOZA, B., ESEKHILE, O., KOROS, W.J., TELLEZ, C., CORONAS, J., “Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation”, **Separation and Purification Technology**, v. 77, pp. 137-145, 2011.
- ZORNOZA, B., IRUSTA, S., TELLEZ, C., CORONAS, J., “Mesoporous silica sphere - polysulfone mixed matrix membranes for gas separation”, **Langmuir** v. 10, pp. 5903-5909, 2009.
- ZORNOZA, B., TELLEZ, C., CORONAS, J., GASCON, J., KAPTEIJN, F., “Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential”, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 166, pp. 67-78, 2013, 2013.
- ZUMDAHL, S . S., ZUMDAHL, S. A, **Chemistry**, 5 ed. Boston, Houghton Mifflin Company, 2007.

# ANEXO A

## A.1 – Introdução

Neste anexo a metodologia utilizada para obtenção de filmes de PU base éter uniformes (sem bolhas) é descrita, assim como são mostradas as membranas sintetizadas com os 2 procedimentos de secagem para fins de comparação.

## A.2 – Metodologia de secagem para síntese por evaporação de solvente

O processo de secagem na síntese das primeiras membranas de poliuretano base éter foi realizado através do contato com a solução polimérica presente na placa de teflon com o ambiente, sendo esta coberta com folha de papel para evitar contaminação com corpo estranho. Como alternativa para controle da evaporação do solvente, na segunda metodologia avaliada uma folha de alumínio perfurada promovia a vedação da placa.

## A.3 – Resultados

Em relação às primeiras membranas sintetizadas (12% m/m PU éter/THF), as mesmas apresentaram bolhas em suas estruturas. Como citado no Capítulo 3, as soluções poliméricas homogeneizadas, sem a presença de bolhas, eram espalhadas em placas de teflon. Todavia, dependendo das condições de exaustão na capela, a evaporação do solvente contido na solução polimérica poderia ser acelerada na superfície da solução com início de precipitação impedindo a saída completa do solvente, havendo então a formação de bolhas na estrutura da membrana formada. Na Figura A.1 é possível observar o aspecto das primeiras membranas produzidas:

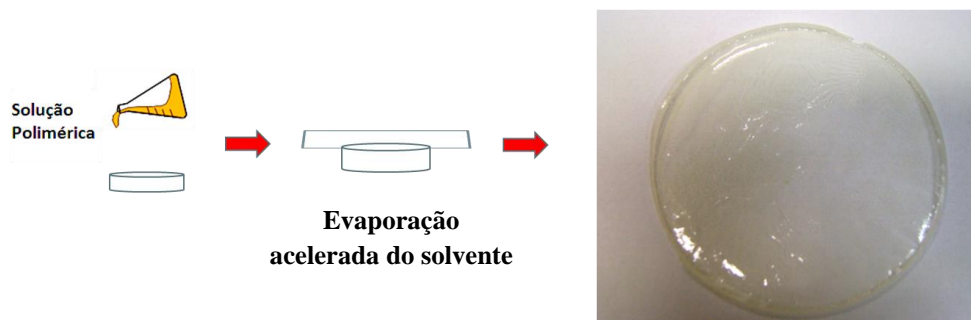


Figura A.1 – Metodologia de síntese por evaporação de solvente e membrana 12% m/m PU/THF obtida com bolhas.

Contudo, foi verificado que ao promover a vedação da placa de teflon com uma folha de alumínio perfurada, as membranas posteriormente adquiriram um aspecto homogêneo, conforme Figura A.2. A presença da folha de alumínio promoveu uma evaporação natural controlada a partir da superfície da solução espalhada e desta forma membranas sem defeitos aparentes foram obtidas desde então. A etapa de secagem com a adaptação citada foi utilizada também na síntese dos filmes constituídos pelos demais polímeros.



Figura A.2 – Metodologia de síntese por evaporação de solvente e membrana 12% m/m PU/THF homogênea obtida.



# ANEXO B

## B.1 – Introdução

Conforme discussão em tópicos anteriores, membranas densas isotrópicas não apresentam interesse do ponto de vista comercial devido à resistência ao transporte promovida pela espessura relativamente elevada dos filmes. Deve-se considerar ainda a limitação no desenvolvimento de peles ultrafinas e sem defeitos, o que fez com que os processos comerciais de permeação de gases apenas se expandissem a partir da produção de membranas anisotrópicas, através da técnica de imersão-precipitação. Esta geometria implica a obtenção de um produto com seletividade elevada, conferida pela pele densa, e fluxo elevado promovido pelo suporte poroso.

A vantagem de se utilizar dois polímeros na síntese deve-se a possibilidade de reduzir o custo de produção das membranas pela utilização de polímeros no suporte poroso que confirmam as propriedades requeridas, porém com custo menor em relação aos materiais seletivos a serem utilizados na pele. Neste contexto, após a seleção do conjunto MOF-polímero (camada seletiva) mais promissor para a separação  $O_2/N_2$ , através do emprego de membranas de matriz mista simples para tal fim, a síntese de membranas planas compostas foi realizada e a metodologia de preparo encontra-se neste anexo, assim como os resultados obtidos de acordo com as caracterizações realizadas.

## B.2 – Síntese de membranas planas de camada dupla

Além do par MOF-polímero (pele) mais promissor para a separação  $O_2/N_2$ , foram utilizados os materiais abaixo na síntese das membranas planas de camada dupla:

- Polietersulfona Veradel® 3000P (BASF);
- N-metil-2-pirrolidona (pureza >99%, Vetec);
- Polivinilpirrolidona K90 (Sigma-Aldrich).

A polietersulfona foi escolhida para compor o suporte pelas propriedades de resistência mecânica conferidas por este material, o que é desejado para membranas compostas e pela compatibilidade com o poliuretano (pele) discutida em diferentes

trabalhos do laboratório PAM (DUARTE, 2003, BRAGA JUNIOR, 2011, RAMOS, 2012).

As membranas de camada dupla foram sintetizadas a partir da técnica de espalhamento simultâneo das soluções da pele, tal como segue na Figura B.1:

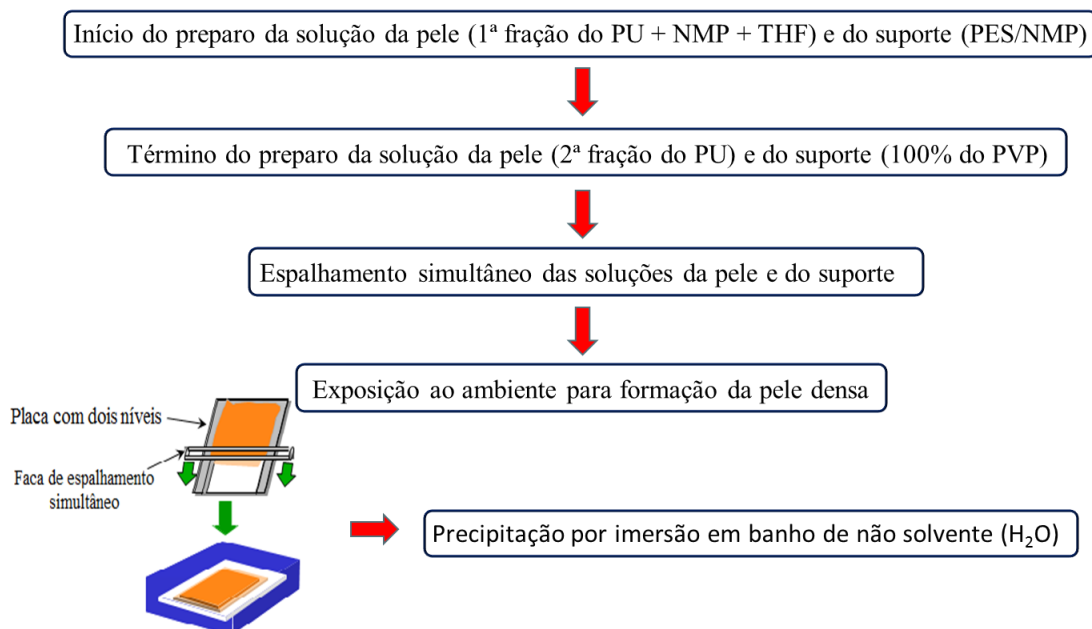


Figura B.1 – Esquema de síntese das membranas planas de camada dupla.

Para o espalhamento simultâneo das soluções da pele e do suporte foi utilizada uma faca de espalhamento com dois bastões conectados paralelamente entre si, o que permitiu o espalhamento simultâneo das duas soluções poliméricas, referentes ao polímero da pele densa e do suporte. A placa de vidro empregada na síntese da membrana apresentava um desnível de modo a permitir que a solução contendo o polímero da pele densa fosse vertida em um nível superior em relação à solução precursora do suporte. Após o espalhamento simultâneo e breve exposição ao ambiente, para densificação da pele, a placa foi imersa em um banho de precipitação que continha água destilada (temperatura ambiente) como não solvente para os polímeros. Posteriormente à ocorrência da precipitação da membrana, a placa foi colocada em recipiente contendo água destilada para remoção de solvente residual. Então, realizou-se a secagem da membrana através da técnica de troca sucessiva de não solvente cujo objetivo seria evitar o colapso dos poros, em função da alta tensão superficial da água (CARVALHO, 2005). A membrana de camada dupla foi transferida para um banho de etanol para remoção da água remanescente na estrutura da membrana e após este

procedimento, houve a transferência para um banho de hexano para remoção de solvente. Estas etapas tiveram tempo de duração de 3 horas.

As primeiras concentrações utilizadas para a solução da pele e suporte foram (15%PU/10% NMP/75% THF m/m) e suporte (15% PES/10% PVP/75%NMP m/m). A composição da pele foi baseada no trabalho de BRAGA JUNIOR (2011). O solvente THF foi escolhido por ser volátil (ponto de ebulição = 66°C), o que permitiria o aumento da concentração do polímero na etapa de exposição ao ambiente, antes da imersão no banho de precipitação. O uso do solvente N-metil pirrolidona (NMP) na solução da pele possibilitou aumentar a concentração do polímero, mantendo a estabilidade do sistema. É importante destacar também que o NMP, por ter maior afinidade com a água em relação ao THF, acelera a transferência de massa entre a solução da pele e suporte, favorecendo a formação de uma pele e a adesão entre as camadas. Em relação à solução do suporte, também fundamentada na referência citada, o PVP foi adicionado devido à possibilidade de obtenção de poros com interconectividade nas diferentes camadas do suporte poroso, conferindo menor resistência ao transporte e conseqüente aumento da permeabilidade da membrana composta (CARVALHO, 2005).

Após a escolha das concentrações da pele e do suporte que favoreceram a adesão entre os materiais, além do tempo de exposição da pele antes da imersão em banho para impedir a formação de poros na mesma, houve a síntese da solução da pele com o MOF UiO-66 (28% m/m em relação ao poliuretano) e posteriormente seguiu-se o mesmo procedimento discutido anteriormente para o preparo das membranas de camada dupla.

### **B.3 – Resultados**

Na primeira síntese realizada com o espalhamento das soluções da pele e do suporte, de acordo com as concentrações baseadas no trabalho de BRAGA JUNIOR (2011), verifica-se que com a metodologia adotada de espalhamento simultâneo foi possível obter uma membrana plana com pele e suporte bem definidos. Entretanto, na micrografia da seção transversal, conforme Figura B.2, também é nítido que não houve a adesão adequada entre ambos. O tempo de exposição da pele ao ambiente, antes da imersão no banho de precipitação foi igual a 45 segundos.

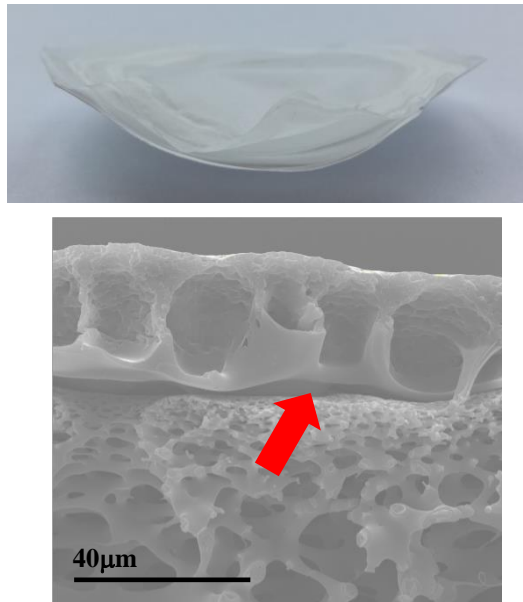


Figura B.2 – Membrana plana com pele (15% PU/10% NMP/75% THF m/m) e suporte (15% PES/10% PVP/75% NMP m/m) produzida pela técnica de espalhamento simultâneo. (A) fotografia da membrana e (B) seção transversal da membrana.

A influência do tempo de exposição na formação da pele densa nesta mesma composição pele/suporte também foi avaliada. Pode-se verificar na Figura B.3 com o aumento deste tempo e consequente evaporação do THF, houve a densificação da pele de PU antes da imersão no banho e então, com eliminação da presença de poros interconectados na camada seletiva da membrana, porém ainda com a existência de defeitos.

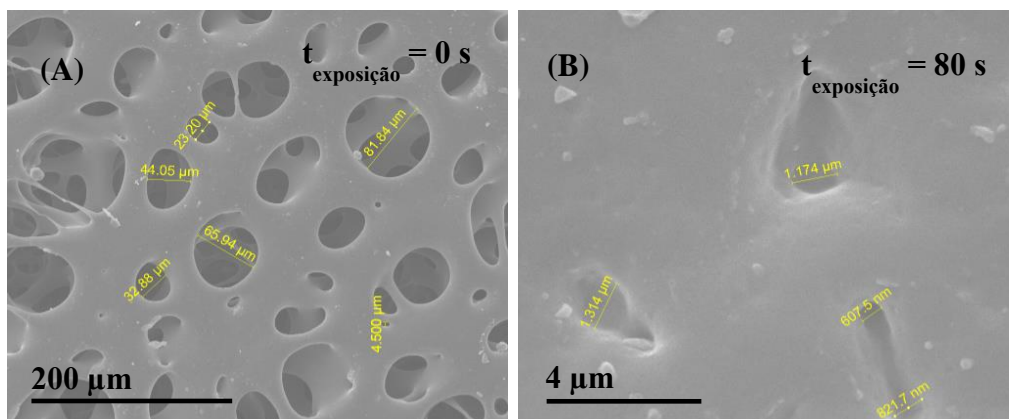


Figura B.3 – Membrana plana com pele (15%PU/10% NMP/75%THF m/m) e suporte (15% PES/10% PVP/75% NMP m/m) produzida pela técnica de espalhamento simultâneo. (A) seção superior com tempo de exposição = 0 s e (B) seção superior com tempo de exposição = 80 s.

Com o intuito de promover o aumento da adesão entre a pele seletiva e o suporte poroso, avaliou-se a alteração da concentração da solução de PVP na solução do

suporte, com valores de 5 e 15% m/m. Além disso, utilizou-se um banho com água destilada a 60°C para acelerar o fluxo de saída do solvente da solução da pele para o banho de precipitação, acelerando a precipitação da pele, o que favoreceria a adesão. Na Figura B.4 encontram-se as fotografias das membranas compostas sintetizadas com as modificações mencionadas, além da micrografia do material com melhor adesão entre pele e suporte (5% m/m PVP).

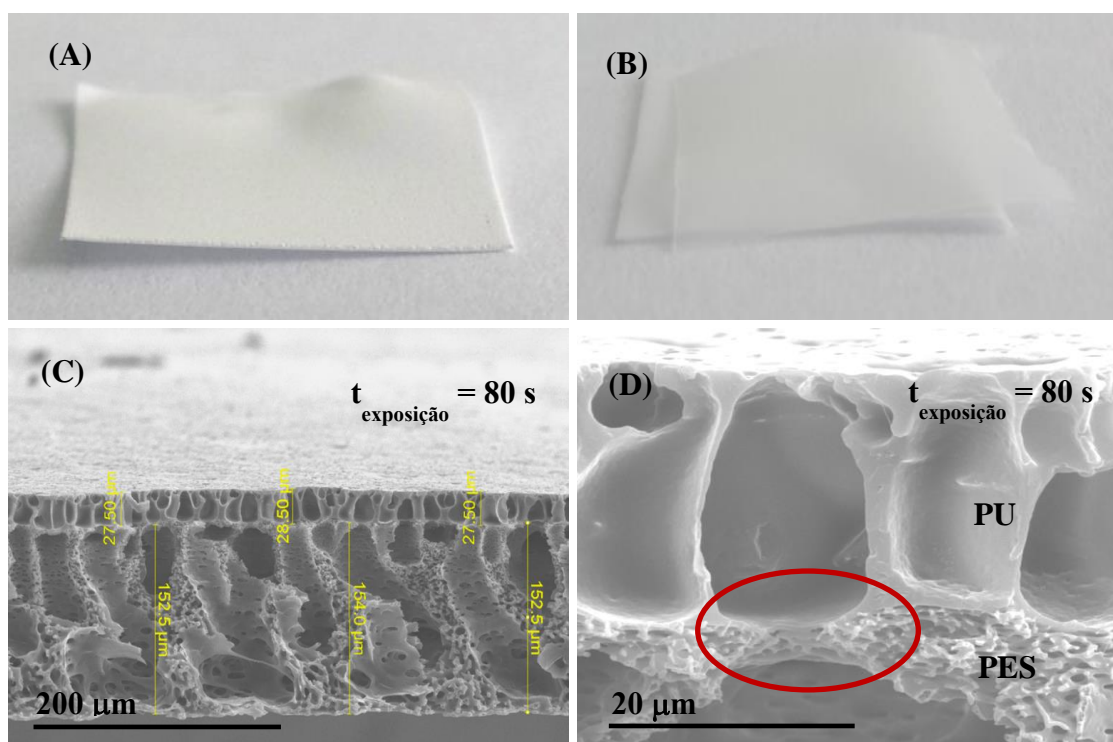


Figura B.4 – Membranas planas com pele (15%PU/10% NMP/75%THF m/m) e suportes com variação da concentração de PVP. (A) fotografia da membrana composta com suporte (15% PES/5% PVP/80% NMP m/m); (B) fotografia da membrana composta com suporte (15% PES/15% PVP/70% NMP m/m); (C) e (D) micrografia da membrana com melhor adesão pele-suporte na região destacada (5% m/m PVP).

É possível observar de acordo com a Figura B.4 que com a menor concentração de PVP (5 % m/m), a adesão entre a pele e o suporte foi favorecida. Uma hipótese é que o PVP, por apresentar natureza hidrofílica, em concentração menor ocasionaria maior compatibilidade por reduzir a diferença de hidrofobicidade entre pele e suporte. De acordo com as micrografias, também pode-se identificar que embora tenha ocorrido a adesão entre as camadas, a interpenetração entre as mesmas foi minimizada, pois a interface entre ambas é visível. Outra característica que denota este fato é a presença de macroporos na pele e no suporte, tal qual ocorreria se os filmes tivessem sido sintetizados separadamente. Como a presença do PU intensifica a resistência à transferência de massa entre o banho e o filme duplo, há o maior crescimento de

macroporos na camada do suporte. Com maiores tempos de exposição, o fluxo de NMP para a solução de suporte seria maior, e então a concentração de poliuretano na pele seria alta o suficiente de modo que a região onde os efeitos viscosos são predominantes fosse atingida mais rapidamente, minimizando a ocorrência dos macroporos (DUARTE, 2003). Camadas seletivas com menores espessuras também são formadas nestas condições, o que é de interesse do ponto de vista para obtenção de maiores fluxos.

Com relação à morfologia do suporte verificada nestas micrografias, além dos macrovazios, também há uma camada na parte superior do suporte de polietersulfona, com espessura em torno de 3  $\mu\text{m}$ . Tal fato deve-se a elevada interação entre o NMP e água do banho de precipitação, capaz de promover uma precipitação instantânea da camada em contato com o banho. A precipitação da camada superior do suporte propicia o aumento da resistência na transferência de massa solvente-não solvente, com crescimento da fase menos concentrada em polímero nas camadas interiores. O crescimento dos núcleos ocorrerá até a composição das camadas interiores atingir a região de composição onde os efeitos viscosos são significativos (DUARTE *et al.*, 2002).

Após a determinação da concentração que originou a adesão mais adequada entre pele e suporte, avaliou-se novamente o tempo de exposição da pele ao ambiente de modo a eliminar a presença de defeitos que impactariam a seletividade do material ao gás de interesse. Os tempos de exposição de 300 e 900 segundos foram avaliados e as respectivas micrografias seguem na Figura B.5.

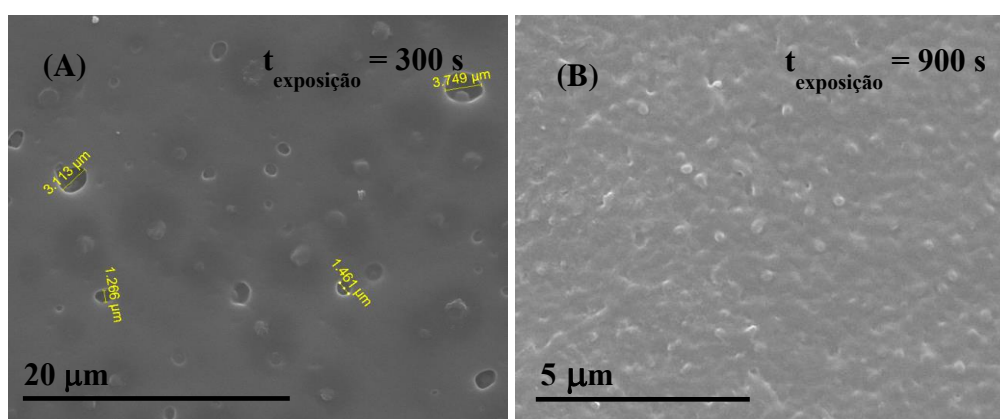


Figura B.5 – Membranas planas com pele (15%PU/10% NMP/75%THF m/m) e suporte (15% PES/5% PVP/80% NMP m/m) com obtidas com variação do tempo de exposição. (A) micrografia da seção superior com tempo de exposição igual a 300). (B) micrografia da seção superior com tempo de exposição igual a 900 s.

De acordo com as micrografias apresentadas, apenas com o tempo de exposição igual a 900 segundos não foi possível verificar, na resolução utilizada, a presença de defeitos na pele. Todavia, deve-se considerar também que elevados tempos de exposição podem intensificar o fluxo de NMP da solução da pele, menos volátil que o THF, para a solução do suporte tornando a mesma estável o suficiente o que impediria a formação da estrutura porosa esperada (DUARTE *et al.*, 2002).

Após a determinação da condição mais adequada para obtenção das membranas de camada dupla, com adesão entre pele e suporte, sem defeitos aparentes na pele, foi sintetizada uma solução de poliuretano contendo 28% m/m do UiO-66 em relação a este polímero. As micrografias podem ser visualizadas na Figura B.6.

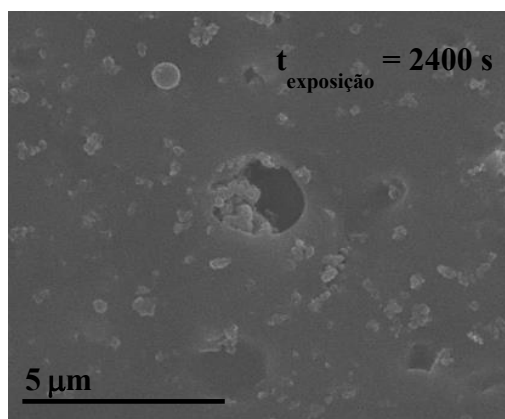


Figura B.6 – Membrana plana mista com pele (15%PU (28% m/m UiO-66)/10% NMP/75%THF m/m) e suporte (15% PES/5% PVP/80% NMP m/m).

O tempo de exposição adotado foi maior em virtude da interação entre o MOF e o THF que poderia limitar a evaporação do mesmo para a atmosfera, retardando a densificação da pele seletiva.

Na Figura B.7 são apresentados os espectros obtidos comparando-se as bandas do filme de PU, do MOF e da pele da membrana de camada dupla.

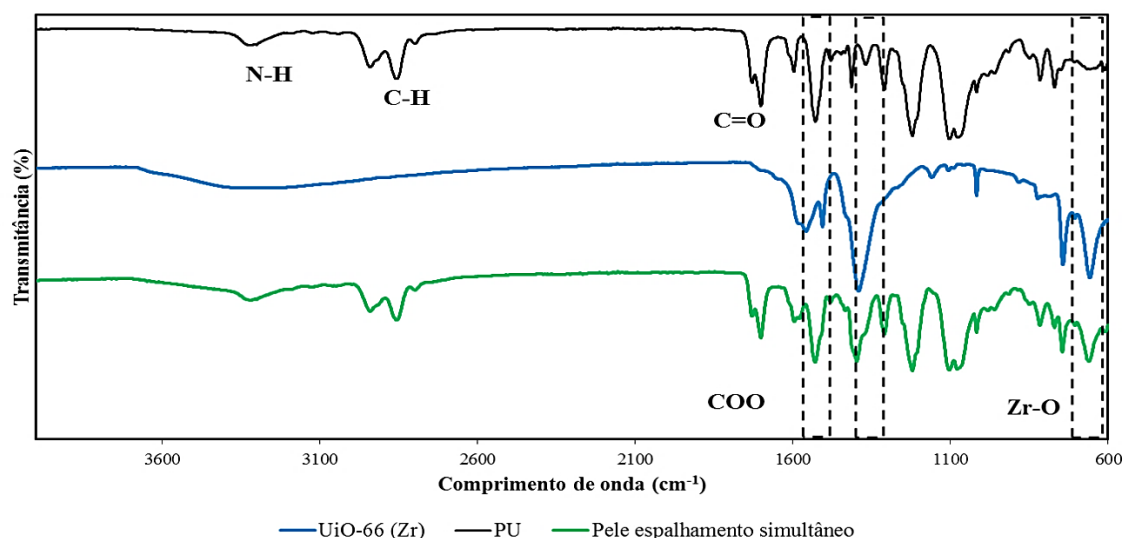


Figura B.7 – Espectros no infravermelho da membrana de PU, UiO-66 e da pele (15%PU (28% m/m UiO-66)/10% NMP/75% THF m/m) da membrana composta.

Além das bandas do poliuretano, discriminadas no tópico 4.3.3, as bandas do UiO-66 encontram-se presentes no espectro da pele densa pertencente a membrana mista composta, tais como as existentes entre  $1380\text{-}1440\text{cm}^{-1}$  e  $1580$  e  $1600\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação COO do grupo carboxilato do ligante ácido tereftálico, respectivamente. As bandas associadas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação Zr-O em  $780$  e  $660\text{cm}^{-1}$  também podem ser visualizadas. É possível afirmar que a metodologia adotada permitiu a obtenção de uma pele contendo apenas o poliuretano e o MOF, como esperado.

Na etapa de avaliação de desempenho na separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , tanto com a membrana composta contendo a pele apenas com o PU, como o filme duplo com pele mista, não foi possível verificar a seletividade ao oxigênio. Este comportamento possivelmente deve-se a presença de defeitos na camada seletiva, ainda que os mesmos não estejam nítidos nas micrografias apresentadas.

Na técnica de espalhamento duplo utilizada e principalmente na presença de partículas na solução da pele, sendo esta mais uma variável no processo, a ocorrência de defeitos na camada não é incomum, o que requereria avaliações como variações no tempo de exposição, composição da solução da pele, do suporte e do banho de precipitação. O recobrimento da pele com uma camada de silicone também é uma abordagem mencionada na literatura (WAHAB *et al.*, 2012).



# ANEXO C

## C.1 – Introdução

O emprego de modelos matemáticos para análise, otimização, controle de processos e operações na indústria química tem sido reportado na literatura, e com grande relevância. Recentemente, os modelos matemáticos têm se tornado ferramentas importantes no projeto de processos com membranas. A modelagem da separação de gases mostra-se como um passo importante em direção à compreensão deste tipo de fracionamento em membranas poliméricas, principalmente com o objetivo de aumento de escala. Através de um equacionamento adequado para a permeação de gases, torna-se clara a percepção do efeito de diversas variáveis operacionais tais como temperatura, pressão, vazão, composição e área de membrana no desempenho da separação (CASTOLDI *et al.*, 2007, GIORDANO *et al.*, 2019). Desta forma, foi desenvolvido um modelo simplificado de uma membrana com geometria de fibra oca, visto que os módulos constituídos por estas fibras apresentam relação área/volume em torno de  $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  e são frequentemente empregados na separação de gases (HABERT *et al.*, 2006).

Neste anexo é mostrada tanto a metodologia com o desenvolvimento de equações do modelo para a avaliação do desempenho simulado de membranas desta Tese com a geometria de fibra oca, no que se refere à separação de gases para diferentes condições de operação, além da influência de propriedades/características das mesmas em diferentes variáveis.

## C.2 – Modelo simplificado para separação de gases em fibra oca

É possível observar a representação esquemática na da permeação de uma corrente gasosa na fibra:

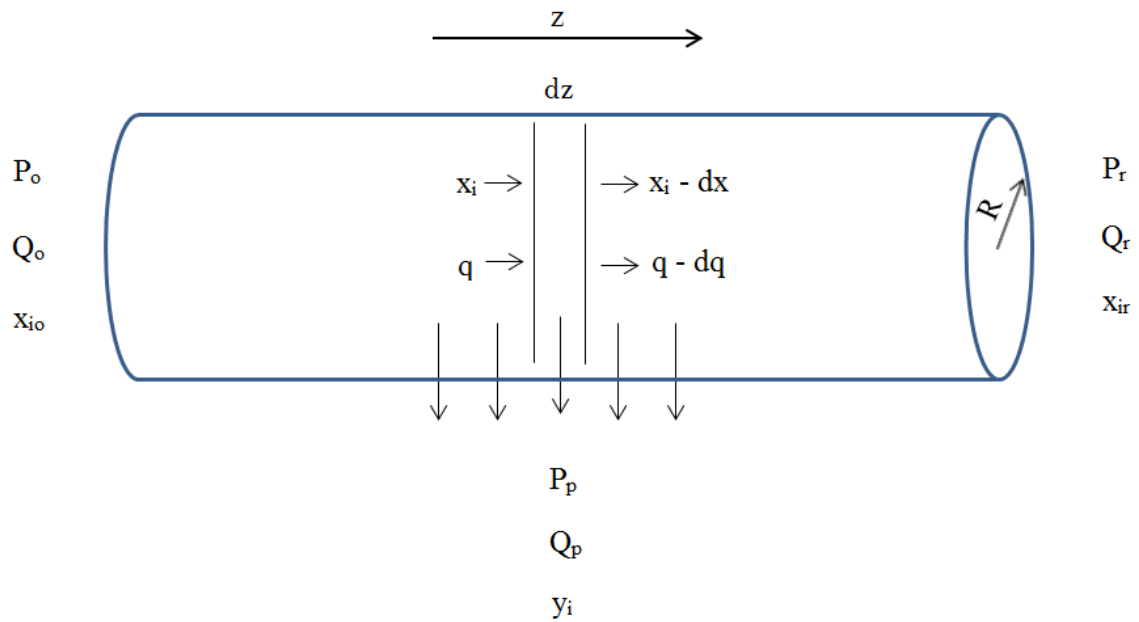


Figura C.1 – Permeação de mistura gasosa através da fibra oca de raio R.

Onde:

$P_o$  = pressão de alimentação da corrente gasosa;

$Q_o$  = vazão de alimentação da corrente gasosa;

$x_{i0}$  = fração molar do componente i na alimentação;

$R$  = raio da fibra oca;

$dz$  = comprimento do elemento infinitesimal de área no interior da fibra oca;

$x_i$  = fração molar do componente i na entrada do elemento de área no interior da fibra oca;

$q$  = vazão da corrente gasosa na entrada do elemento de área no interior na fibra oca;

$x_i - dx$  = fração molar do componente i na saída do elemento de área no interior da fibra oca;

$q - dq$  = vazão da corrente gasosa na saída do elemento de área no interior da fibra;

$P_p$  = pressão do permeado;

$Q_p$  = vazão do permeado;

$y_i$  = fração molar do componente i no permeado;

$P_r$  = pressão da corrente residual;

$Q_r$  = vazão da corrente residual;

$X_{ir}$  = fração molar do componente i na corrente residual.

Considerando a corrente de alimentação uma mistura gasosa com composição definida ( $x_{i0}$ ), é possível determinar a vazão de alimentação ( $Q_0$ ) a partir do cálculo das propriedades desta mistura, tais como massa específica e viscosidade e admitindo-se que o escoamento no interior da fibra de raio conhecido é laminar ( $Re < 2000$ ), com atribuição de um valor.

O n° de Reynolds definido como:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad \text{Eq. C.1}$$

Onde:

Re = n° de Reynolds;

$\rho$  = massa específica da mistura gasosa;

v = velocidade de escoamento do fluido;

D = diâmetro do tubo/fibra;

$\mu$  = viscosidade dinâmica da mistura gasosa.

Os dados de massa específica e viscosidade dinâmica da mistura gasosa são obtidos a partir das relações a seguir, admitindo a presença dos dois componentes i e j:

$$\rho_{mistura} = \frac{1}{\frac{w_i}{\rho_i} + \frac{w_j}{\rho_j}} \quad \text{Eq. C.2}$$

$$\mu_{mistura} = x_i \cdot \mu_i + x_j \cdot \mu_j \quad \text{Eq. C.3}$$

Onde:

$w_i$  = fração mássica do componente i na mistura gasosa;

$w_j$  = fração mássica do componente j na mistura gasosa;

$\rho_i$  = massa específica do componente i na mistura gasosa;

$\rho_j$  = massa específica do componente j na mistura gasosa;

$x_i$  = fração volumétrica do componente i na mistura gasosa;

$x_j$  = fração volumétrica do componente j na mistura gasosa;

$\mu_i$  = viscosidade dinâmica do componente i na mistura gasosa;

$\mu_j$  = viscosidade dinâmica do componente j na mistura gasosa.

Considerando uma pressão de operação não elevada e que a viscosidade dos gases varia pouco com a pressão (erro < 10% para  $P < 34,5$  bar), as viscosidades dos componentes, corrigidas para a temperatura de interesse, podem ser avaliadas a partir da expressão de Sutherland (CRANE, 1988):

$$\mu = \mu_0 \cdot \left( \frac{a}{b} \right) \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad \text{Eq. C.4}$$

Para:

$$a = 0,555 \cdot T_0 + C \quad \text{Eq. C.5}$$

$$b = 0,555 \cdot T + C \quad \text{Eq. C.6}$$

Onde:

$\mu$  = viscosidade do componente na temperatura T (cP);

$\mu_0$  = viscosidade do componente na temperatura de referência  $T_0$  (cP);

T = temperatura de interesse ( $^{\circ}\text{R}$ );

$T_0$  = temperatura de referência ( $^{\circ}\text{R}$ );

a e b = parâmetros da equação de Sutherland;

C = constante de Sutherland.

A validade da equação em relação à temperatura abrange a faixa de  $459,7 \leq T \leq 1459,7^{\circ}\text{R}$  para hidrocarbonetos e para os demais gases sendo válida para  $T \geq 0^{\circ}\text{R}$  (WEAST, 1984). É interessante ressaltar que a massa específica dos componentes deve ser corrigida para as condições de temperatura e pressão de operação, conforme a equação:

$$\rho_i = \frac{MM_i \cdot P_i}{R \cdot T} \quad \text{Eq. C.7}$$

Onde:

$\rho_i$  = massa específica do componente i;

$MM_i$  = massa molar do componente i;

$P_i$  = pressão parcial do componente i na mistura gasosa;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura de operação.

Com os dados de viscosidade e massa específica da mistura, assim como o raio da membrana e um nº de Reynolds arbitrado de forma a obter-se um escoamento laminar, por exemplo, determina-se a velocidade de escoamento (Eq. C.1) e, por conseguinte, a vazão de alimentação a partir da seguinte expressão:

$$Q = v \cdot A_{ST} \quad \text{Eq. C.8}$$

Onde:

Q = vazão volumétrica;

v = velocidade de escoamento;

A<sub>ST</sub> = área da seção transversal em relação ao escoamento (área interna da fibra).

Conforme citado previamente, a equação de fluxo que descreve a transferência de massa através da fibra, desconsiderando a presença de transporte convectivo na membrana densa, pode ser representada pelo modelo de Fick, aplicável a dois componentes:

$$Jp_i = \left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) \quad \text{Eq. C.9}$$

Onde:

Jp<sub>i</sub> = fluxo do componente i através da fibra em cada elemento de comprimento dz;

(P/l)<sub>i</sub> = permeabilidade do componente i ponderada pela espessura da membrana em cada elemento de comprimento dz;

x<sub>i</sub> = fração molar do componente i na alimentação em cada elemento de comprimento dz;

y<sub>i</sub> = fração molar do componente i no permeado em cada elemento de comprimento dz;

P<sub>o</sub> = pressão da alimentação em cada elemento de comprimento dz;

P<sub>p</sub> = pressão do permeado em cada elemento de comprimento dz.

O fluxo de um componente ou da mistura gasosa através da membrana também pode ser descrito como:

$$J = \frac{Q}{A} \quad \text{Eq. C.10}$$

Para:

$$A = 2. \pi. R. L \quad \text{Eq. C.11}$$

Onde:

J = fluxo através de uma superfície de área A;

Q = vazão volumétrica;

A = área de permeação considerando uma fibra oca;

R = raio da fibra oca;

L = comprimento da fibra oca.

O balanço molar global em cada elemento dz, representando o fluxo de permeado, pode ser escrito como:

$$\frac{dq}{dz} = 2. \pi. R. \sum Jp_i \quad \text{Eq. C.12}$$

Considerando que a vazão diminuirá ao longo da fibra e substituindo a equação Eq. C.10 em Eq. C.11 para um elemento de comprimento dz no interior da membrana, além de expressar o fluxo do componente i de acordo com a equação Eq. C.9:

$$\frac{1}{2. \pi. R} \cdot \frac{dq}{dz} = - \sum Jp_i = - \sum \left( \frac{P}{l} \right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) \quad \text{Eq. C.13}$$

É possível então determinar a variação da vazão Q com o comprimento da membrana, tal como segue:

$$\frac{dq}{dz} = - \left[ \sum \left( \frac{P}{l} \right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) \right] \cdot 2. \pi. R \quad \text{Eq. C.14}$$

A variação da composição do componente i com o comprimento da fibra oca pode ser determinada a partir do equacionamento abaixo:

$$\frac{d(x_i \cdot q)}{dz} = q \cdot \frac{dx_i}{dz} + x_i \cdot \frac{dq}{dz} = -Jp_i \cdot 2. \pi. R \quad \text{Eq. C.15}$$

Isolando o termo dx<sub>i</sub>/dz:

$$\frac{dx_i}{dz} = -\frac{Jp_i \cdot 2 \cdot \pi \cdot R}{q} - \frac{x_i}{q} \cdot \frac{dq}{dz} \quad \text{Eq. C.16}$$

Substituindo as equações Eq. A.9 e Eq. A.14 em Eq. A.16:

$$\frac{dx_i}{dz} = -\left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot R}{q} + \frac{x_i}{q} \cdot \left[ \sum \left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) \right] \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \quad \text{Eq. C.17}$$

E considerando os componentes i e j na mistura gasosa a ser fracionada:

$$\frac{dx_i}{dz} = -\left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot R}{q} + \frac{x_i}{q} \cdot \left[ \left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) + \sum_{j \neq i} \left(\frac{P}{l}\right)_j \cdot (x_j \cdot P_o - y_j \cdot P_p) \right] \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \quad \text{Eq. C.18}$$

Logo,  $dx_i/dz$  pode ser expresso como:

$$\frac{dx_i}{dz} = \frac{2 \cdot \pi \cdot R}{q} \cdot (x_i - 1) \cdot \left[ \left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p) \right] + \frac{x_i}{q} \cdot \sum_{j \neq i} \left(\frac{P}{l}\right)_j \cdot (x_j \cdot P_o - y_j \cdot P_p) \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \quad \text{Eq. C.19}$$

A fração molar do componente i na corrente do permeado ( $y_i$ ) pode ser determinada a partir da expressão abaixo:

$$y_i = f(x_i) = \frac{Jp_i}{\sum Jp_i} = \frac{\left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p)}{\sum \left(\frac{P}{l}\right)_i \cdot (x_i \cdot P_o - y_i \cdot P_p)} \quad \text{Eq. C.20}$$

A fração molar do componente j é então determinada pela relação:

$$y_i + y_j = 1 \quad \text{Eq. C.21}$$

Deve-se salientar que a pressão da alimentação ( $P_o$ ), variável na determinação do fluxo ( $Jp$ ) das espécies presentes na corrente gasosa, deve ser corrigida para cada elemento de comprimento  $dz$ . Tal fato deve-se à perda de carga decorrente do

escoamento do fluido no interior da membrana (Lei de Pouseuille), além da queda de pressão proporcional à permeação dos gases na membrana (vazão de gás permeado).

A perda de carga que ocorre devido ao escoamento do fluido ao longo da fibra para um fluido compressível, tal como uma mistura gasosa, pode se expressa a partir da Lei de Pouseuille para tal classe de fluidos:

$$Q = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot R^4}{8 \cdot \mu \cdot l} \cdot \frac{P_i + P_o}{2} \cdot \left( \frac{1}{P_o} \right) \quad \text{Eq. C.22}$$

Onde:

Q = vazão volumétrica da corrente;

$\Delta P$  = queda de pressão proporcional ao escoamento do fluido;

R = raio da fibra oca;

l = comprimento da fibra;

$\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido;

$P_i$  = pressão de saída do fluido;

$P_o$  = pressão de entrada do fluido.

Considerando que para um elemento de comprimento infinitesimal dz, a variação entre as pressões de entrada e saída do fluido é desprezível, a equação Eq. C.22 pode ser simplificada como:

$$Q = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot R^4}{8 \cdot \mu \cdot l} \quad \text{Eq. C.23}$$

Então a variação da pressão com o comprimento dz pode ser explicitada da seguinte forma:

$$\frac{dP}{dz} = \frac{8 \cdot \mu \cdot Q}{\pi \cdot R^4} \quad \text{Eq. C.24}$$

Em relação à queda de pressão proveniente da permeação dos gases através da membrana, esta pode ser obtida a partir da seguinte relação, admitindo o comportamento de gás ideal para as condições de temperatura e pressão a serem escolhidas para o sistema de separação:

$$\Delta P = \Delta n \cdot \frac{R \cdot T}{V} \quad \text{Eq. C.25}$$



Onde:

$\Delta P$  = queda de pressão referente à permeação da mistura gasosa ao longo da fibra;

$\Delta n$  = variação do nº de mols dos componentes gasosos no interior da fibra;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura de operação;

V = volume do sistema.

Então, os fluxos molares das espécies podem ser determinados por:

$$Jp_{i_{mol}}^{CNTP} = Jp_i^{CNTP} \cdot \frac{P^{CNTP}}{R \cdot T^{CNTP}} \quad \text{Eq. C.26}$$

Os fluxos dos componentes presentes na corrente gasosa devem ser corrigidos das condições normais de temperatura e pressão (CNTP) para as condições de operação. A correção do volume do sistema é definida a partir da relação da relação abaixo:

$$\frac{V^{CNTP}}{V^{op}} = \frac{P^{op}}{P^{CNTP}} \cdot \frac{T^{CNTP}}{T^{op}} \quad \text{Eq. C.27}$$

Onde:

$V^{CNTP}$  = volume do sistema na CNTP;

$V^{op}$  = volume do sistema nas condições de operação;

$P^{CNTP}$  = pressão na CNTP;

$P^{op}$  = pressão nas condições de operação;

$T^{CNTP}$  = temperatura na CNTP;

$T^{op}$  = temperatura nas condições de operação.

Logo, a correção do fluxo ( $Jp^{op}$ ) mencionada anteriormente ocorre de forma análoga à correção do volume tal como segue:

$$Jp_i^{op} = Jp_i^{CNTP} \cdot \frac{P^{CNTP}}{P^{op}} \cdot \frac{T^{op}}{T^{CNTP}} \quad \text{Eq. C.28}$$

Considerando que a relação entre os volumes do gás na CNTP e nas condições de operação é numericamente igual à razão entre o nº de mols, então:

$$\frac{n_i^{CNTP}}{n_i^{op}} = \frac{Jp_{i_{mol}}^{CNTP}}{Jp_{i_{mol}}^{op}} = \frac{p^{CNTP}}{p^{op}} \cdot \frac{T^{op}}{T^{CNTP}} \quad \text{Eq. C.29}$$

Substituindo a equação Eq. A.26 em Eq. A.29:

$$Jp_{i_{mol}}^{op} = Jp_i^{CNTP} \cdot \frac{p^{CNTP}}{p^{op}} \cdot \frac{T^{op}}{T^{CNTP}} \cdot \frac{p^{CNTP}}{R \cdot T^{CNTP}} \quad \text{Eq. C.30}$$

Rearranjando a equação Eq. C.30 em relação à equação Eq. C.28, é possível determinar a queda de pressão proporcional ao fluxo dos componentes i e j através de um elemento dz da membrana, a partir de Eq. C.25, como sendo:

$$\Delta P_{permeação} = (Jp_i + Jp_j)^{op} \cdot \frac{p^{CNTP}}{T^{CNTP}} \cdot \frac{T^{op}}{Q} \cdot A \quad \text{Eq. C.31}$$

Portanto, a correção da pressão no interior da fibra para cada elemento dz pode ser realizada de acordo com a expressão abaixo:

$$P_{z+dz} = P_z - \Delta P_{Pouseuille} - \Delta P_{permeação} \quad \text{Eq. C.32}$$

Através do conjunto de equações descrito, conforme mencionado anteriormente, é possível avaliar o desempenho da membrana no que se refere à separação de gases para diferentes condições de operação, além da influência de propriedades da membrana em diferentes variáveis. A definição de uma meta de desempenho para a membrana a ser desenvolvida também pode ser estimada a partir destas avaliações.

Neste contexto, a partir do balanço de massa realizado em um elemento de controle de comprimento dz, presente em uma fibra oca de raio conhecido, contemplando equações que descrevem o fluxo dos componentes, as correções para condições de temperatura e pressão de operação, a queda de pressão ao longo da fibra, dentre outras etapas, foi possível avaliar o comportamento de variáveis que refletem o desempenho para a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ao longo da fibra, de acordo com o modelo discutido.

As condições operação e parte das informações acerca dos gases foram adquiridos do trabalho de CHUNG *et al.*, (2004). Em relação aos dados das membranas utilizados (P/I), os mesmos foram obtidos através de estimativas considerando

espessuras de filme compatíveis com estudos acerca de desempenho de fibras ocas em separação de gases, em torno de 1  $\mu\text{m}$  (YANG *et al.*, 2012, FENG *et al.*, 2013).

As membranas consideradas neste estudo foram a de PU e a mista contendo 28% (m/m) com maior seletividade  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , em torno de 8,1. Os parâmetros escolhidos para a obtenção dos dados de interesse constam na Tabela C.1:

Tabela C.1 – Parâmetros de entrada do modelo matemático para avaliação do desempenho de uma fibra oca na separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$ .

<b>Parâmetros</b>	<b>Dados</b>
Pressão de alimentação (bar)	14*
Temperatura de alimentação ( $^{\circ}\text{C}$ )	25*
Vazão de alimentação ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	$4,1 \cdot 10^{-7}$
Fração de $\text{O}_2$ na alimentação	0,21
Fração de $\text{N}_2$ na alimentação	0,79
Massa molar $\text{O}_2$ (g/mol)	31,999**
Massa molar $\text{N}_2$ (g/mol)	28,013**
Viscosidade dinâmica $\text{O}_2$ (Pa.s)	$1,91 \cdot 10^{-5}$ ** (P = 1,013 bar e T = $0^{\circ}\text{C}$ )
Viscosidade dinâmica $\text{N}_2$ (Pa.s)	$1,6629 \cdot 10^{-5}$ ** (P = 1,013 bar e T = $0^{\circ}\text{C}$ )
Permeabilidade do $\text{O}_2$ (GPU)	2,05/4,05***
Permeabilidade do $\text{N}_2$ (GPU)	0,5***
Raio interno da fibra (m)	0,00025*

\*CHUNG *et al.*, 2004, \*\*AIR LIQUIDE, \*\*\*Dados estimados a partir de resultados desta Tese.

Conforme descrito anteriormente, a vazão de alimentação inicial ( $Q_0$ ) foi determinada a partir de uma composição inicial da mistura gasosa e um regime de escoamento no interior da fibra, arbitrando-se um  $n^{\circ}$  de Reynolds, sendo 500 para a simulação realizada. Com a avaliação da viscosidade (Eq. C.3) e da massa específica da mistura (Eq. C.2), corrigidas posteriormente para as condições de operação, determinou-se a velocidade de escoamento na fibra através da equação (Eq. C.8) e então

conhecendo a área de escoamento, a vazão de alimentação foi obtida. Em relação à correção da viscosidade da mistura ( $\mu_{\text{mistura}}$ ) para as condições de operação, a mesma pôde ser realizada através da equação (Eq. C.4), pois a pressão de alimentação definida encontrou-se na faixa de validade da expressão de Sutherland ( $P < 34,5$  bar).

Para cada elemento de comprimento ( $dz$ ) igual a  $0,001\text{m}$  na fibra, os fluxos no permeado dos componentes  $\text{O}_2$  ( $J_{p_i}$ ) e  $\text{N}_2$  ( $J_{p_j}$ ) foram calculados de acordo com a Eq. C.9 e com posterior correção para as condições de operação através da Eq. C.28. A vazão ( $Q_{z+dz}$ ) no interior da membrana em cada ponto foi avaliada a partir do cálculo da variação da vazão com o comprimento da fibra ( $dq/dz$ ) com a equação Eq. C.14 e o decréscimo deste valor, ponderado por  $dz$ , da vazão  $Q_z$  no elemento anterior, tal como mostrado na Figura C.1. A fração molar do oxigênio ( $x_{iz+dz}$ ) no interior da fibra, assim como  $Q$ , foram determinadas em cada elemento  $dz$  pelo decréscimo de  $dx_i/dz$ , avaliado pela Eq. C.19, do valor  $x_{iz}$ . Já a fração molar do oxigênio na corrente de permeado ( $y_{iz+dz}$ ) pôde ser determinada com o auxílio da Eq. C.20. A pressão existente em cada elemento de comprimento ( $P_{z+dz}$ ) da corrente residual foi avaliada a partir da Eq. C.32, onde foram calculadas previamente as perdas de carga provenientes do escoamento do fluido na área interna da fibra, através da Eq. C.24, e da permeação dos gases através da mesma, de acordo com a Eq. C.31.

Considerando os parâmetros existentes na Tabela C.1 como entradas para o modelo matemático, os resultados a serem reportados e discutidos neste Anexo correspondem a um fracionamento onde a corrente residual, em um determinado comprimento da fibra, apresenta uma fração molar de  $0,995$  em relação ao nitrogênio. É válido ressaltar que algumas considerações foram feitas no modelo de permeação de modo a simplificar os cálculos a serem realizados. Por exemplo, admitiu-se que o permeado estaria em condições de vácuo, ou seja, com pressão nula, tal como considerado em referências na literatura (CASTOLDI *et al.*, 2007).

As equações mencionadas foram inseridas em uma planilha, conforme Tabela C.2, onde foi possível estimar os resultados de interesse para as variáveis descritas anteriormente.

Tabela C.2 – Representação da planilha de cálculo das variáveis representativas para transferência de massa na fibra oca.

dz	Z	A <sub>fibra</sub> (m <sup>2</sup> )	A <sub>fibra</sub> 10 <sup>3</sup> (m <sup>2</sup> )	x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	J <sub>p<sub>i</sub></sub>	J <sub>p<sub>j</sub></sub>	dq/dz	Q	dx <sub>i</sub> /dz	y <sub>i</sub>	y <sub>j</sub>	m <sub>mistura</sub>	dp/dz	P <sub>z-dz</sub>
0	0	0,00000	0,00000	0,21	0,79	7,073E-07	3,285E-07	0	4,37E-07	0	0,68	0,32	1,836E-05	0	1,419E+06
0,1	0,1	0,00016	0,15708	0,21000	0,79000	7,073E-07	3,285E-07	-1,62698E-09	4,36E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,225E+03	1,418E+06
0,1	0,2	0,00031	0,31416	0,20982	0,79018	7,067E-07	3,286E-07	-1,62616E-09	4,36E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,222E+03	1,417E+06
0,1	0,3	0,00047	0,47124	0,20965	0,79035	7,061E-07	3,286E-07	-1,62535E-09	4,36E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,220E+03	1,417E+06
0,1	0,4	0,00063	0,62832	0,20947	0,79053	7,055E-07	3,287E-07	-1,62453E-09	4,36E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,218E+03	1,416E+06
0,1	0,5	0,00079	0,78540	0,20930	0,79070	7,049E-07	3,288E-07	-1,62371E-09	4,36E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,216E+03	1,416E+06
0,1	0,6	0,00094	0,94248	0,20912	0,79088	7,043E-07	3,289E-07	-1,62289E-09	4,36E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,214E+03	1,415E+06
0,1	0,7	0,00110	1,09956	0,20894	0,79106	7,037E-07	3,289E-07	-1,62208E-09	4,35E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,212E+03	1,415E+06
0,1	0,8	0,00126	1,25664	0,20877	0,79123	7,031E-07	3,290E-07	-1,62126E-09	4,35E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,210E+03	1,414E+06
0,1	0,9	0,00141	1,41372	0,20859	0,79141	7,025E-07	3,291E-07	-1,62045E-09	4,35E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,208E+03	1,413E+06
0,1	1	0,00157	1,57080	0,20841	0,79159	7,019E-07	3,291E-07	-1,61963E-09	4,35E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,206E+03	1,413E+06
0,1	1,1	0,00173	1,72788	0,20824	0,79176	7,014E-07	3,292E-07	-1,61881E-09	4,35E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,204E+03	1,412E+06
0,1	1,2	0,00188	1,88496	0,20806	0,79194	7,008E-07	3,293E-07	-1,618E-09	4,35E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,202E+03	1,412E+06
0,1	1,3	0,00204	2,04204	0,20789	0,79211	7,002E-07	3,294E-07	-1,61718E-09	4,34E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,200E+03	1,411E+06
0,1	1,4	0,00220	2,19911	0,20771	0,79229	6,996E-07	3,294E-07	-1,61637E-09	4,34E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,198E+03	1,411E+06
0,1	1,5	0,00236	2,35619	0,20754	0,79246	6,990E-07	3,295E-07	-1,61555E-09	4,34E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,195E+03	1,410E+06
0,1	1,6	0,00251	2,51327	0,20736	0,79264	6,984E-07	3,296E-07	-1,61474E-09	4,34E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,193E+03	1,410E+06
0,1	1,7	0,00267	2,67035	0,20718	0,79282	6,978E-07	3,297E-07	-1,61392E-09	4,34E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,191E+03	1,409E+06
0,1	1,8	0,00283	2,82743	0,20701	0,79299	6,972E-07	3,297E-07	-1,61311E-09	4,34E-07	-1,76E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,189E+03	1,408E+06
0,1	1,9	0,00298	2,98451	0,20683	0,79317	6,966E-07	3,298E-07	-1,6123E-09	4,34E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,836E-05	5,187E+03	1,408E+06
0,1	2	0,00314	3,14159	0,20666	0,79334	6,960E-07	3,299E-07	-1,61148E-09	4,33E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,185E+03	1,407E+06
0,1	2,1	0,00330	3,29867	0,20648	0,79352	6,954E-07	3,299E-07	-1,61067E-09	4,33E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,183E+03	1,407E+06
0,1	2,2	0,00346	3,45575	0,20631	0,79369	6,948E-07	3,300E-07	-1,60986E-09	4,33E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,181E+03	1,406E+06
0,1	2,3	0,00361	3,61283	0,20613	0,79387	6,943E-07	3,301E-07	-1,60904E-09	4,33E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,179E+03	1,406E+06
0,1	2,4	0,00377	3,76991	0,20596	0,79404	6,937E-07	3,302E-07	-1,60823E-09	4,33E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,177E+03	1,405E+06
0,1	2,5	0,00393	3,92699	0,20578	0,79422	6,931E-07	3,302E-07	-1,60742E-09	4,33E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,175E+03	1,405E+06
0,1	2,6	0,00408	4,08407	0,20561	0,79439	6,925E-07	3,303E-07	-1,6066E-09	4,32E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,173E+03	1,404E+06
0,1	2,7	0,00424	4,24115	0,20543	0,79457	6,919E-07	3,304E-07	-1,60579E-09	4,32E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,171E+03	1,403E+06
0,1	2,8	0,00440	4,39823	0,20526	0,79474	6,913E-07	3,305E-07	-1,60498E-09	4,32E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,169E+03	1,403E+06
0,1	2,9	0,00456	4,55531	0,20508	0,79492	6,907E-07	3,305E-07	-1,60417E-09	4,32E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,167E+03	1,402E+06
0,1	3	0,00471	4,71239	0,20491	0,79509	6,901E-07	3,306E-07	-1,60336E-09	4,32E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,165E+03	1,402E+06
0,1	3,1	0,00487	4,86947	0,20473	0,79527	6,895E-07	3,307E-07	-1,60254E-09	4,32E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,163E+03	1,401E+06
0,1	3,2	0,00503	5,02655	0,20456	0,79544	6,889E-07	3,307E-07	-1,60173E-09	4,31E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,160E+03	1,401E+06
0,1	3,3	0,00518	5,18363	0,20438	0,79562	6,884E-07	3,308E-07	-1,60092E-09	4,31E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,158E+03	1,400E+06
0,1	3,4	0,00534	5,34071	0,20421	0,79579	6,878E-07	3,309E-07	-1,60011E-09	4,31E-07	-1,75E-03	0,68	0,32	1,835E-05	5,156E+03	1,400E+06
0,1	3,5	0,00550	5,49779	0,20403	0,79597	6,872E-07	3,310E-07	-1,5993E-09	4,31E-07	-1,75E-03	0,67	0,33	1,835E-05	5,154E+03	1,399E+06
0,1	3,6	0,00565	5,65487	0,20386	0,79614	6,866E-07	3,310E-07	-1,59849E-09	4,31E-07	-1,75E-03	0,67	0,33	1,835E-05	5,152E+03	1,398E+06
0,1	3,7	0,00581	5,81195	0,20368	0,79632	6,860E-07	3,311E-07	-1,59768E-09	4,31E-07	-1,75E-03	0,67	0,33	1,835E-05	5,150E+03	1,398E+06
0,1	3,8	0,00597	5,96903	0,20351	0,79649	6,854E-07	3,312E-07	-1,59687E-09	4,30E-07	-1,75E-03	0,67	0,33	1,835E-05	5,148E+03	1,397E+06
0,1	3,9	0,00613	6,12611	0,20333	0,79667	6,848E-07	3,313E-07	-1,59606E-09	4,30E-07	-1,75E-03	0,67	0,33	1,835E-05	5,146E+03	1,397E+06
0,1	4	0,00628	6,28319	0,20316	0,79684	6,842E-07	3,313E-07	-1,59525E-09	4,30E-07	-1,75E-03	0,67	0,33	1,835E-05	5,144E+03	1,396E+06
0,1	4,1	0,00644	6,44026	0,20298	0,79702	6,836E-07	3,314E-07	-1,59444E-09	4,30E-07	-1,74E-03	0,67	0,33	1,835E-05	5,142E+03	1,396E+06
0,1	4,2	0,00660	6,59734	0,20281	0,79719	6,831E-07	3,315E-07	-1,59363E-09	4,30E-07	-1,74E-03	0,67	0,33	1,834E-05	5,140E+03	1,395E+06
0,1	4,3	0,00675	6,75442	0,20263	0,79737	6,825E-07	3,315E-07	-1,59282E-09	4,30E-07	-1,74E-03	0,67	0,33	1,834E-05	5,138E+03	1,395E+06

### C.3 – Resultados

O estudo a ser apresentado abaixo consiste na avaliação do comportamento de variáveis importantes no que diz respeito à transferência de massa em uma membrana, com geometria de fibra oca, para o fracionamento da mistura gasosa  $O_2/N_2$ . Esta avaliação também aborda o efeito da seletividade em parâmetros como vazão volumétrica, pressão, composição da corrente residual e do permeado, além do fluxo dos componentes ao longo da área da fibra, onde os resultados obtidos foram provenientes do conjunto de equações do modelo matemático. É válido ressaltar que as permeabilidades dos gases  $O_2$  e  $N_2$  foram consideradas constantes nas avaliações.

Na Figura C.2 é possível observar a variação da vazão da mistura gasosa  $O_2/N_2$  no interior da fibra oca ( $Q$ ) ao longo da área da mesma ( $Z$ ). Escolheu-se a representação da dimensão da fibra em área em virtude do que se expressa, em geral, para os módulos de permeação.

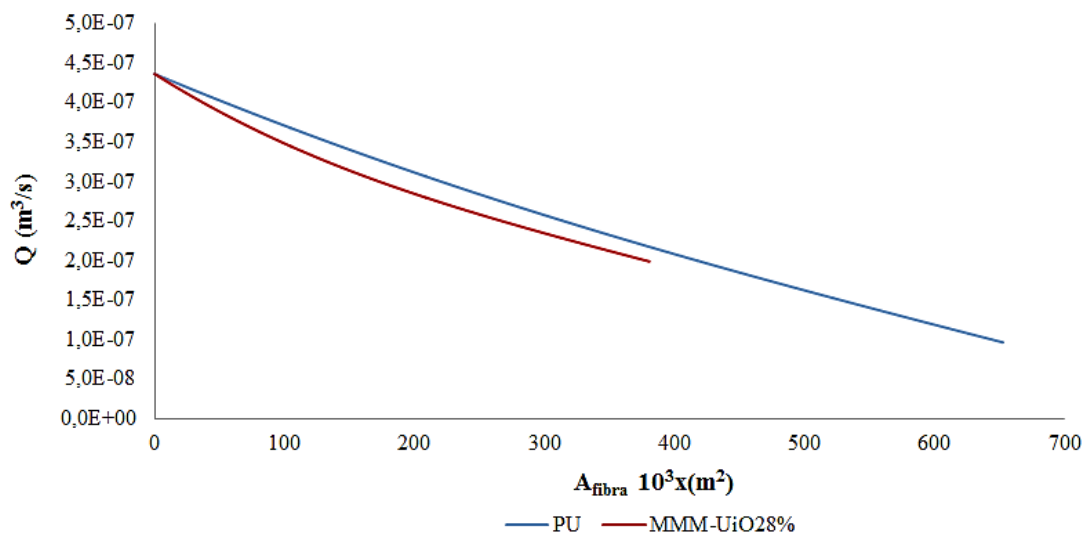


Figura C.2 – Variação da vazão volumétrica de gás ( $Q$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{\text{fibra}}$ ).

Como esperado, à medida que os componentes da mistura gasosa  $O_2/N_2$  permeiam através da membrana, a vazão de gás residual no interior da fibra é reduzida ao longo da área da mesma, de acordo com a Eq. C.14. Verifica-se também que a membrana mista, por possuir maior seletividade maior ao oxigênio, promove decréscimos mais abruptos na vazão de gás ao longo da fibra em virtude da permeação mais favorecida do componente na membrana.

A variação da composição da corrente gasosa residual também foi avaliada e o comportamento ao longo da área da fibra pode ser verificado na Figura C.3.

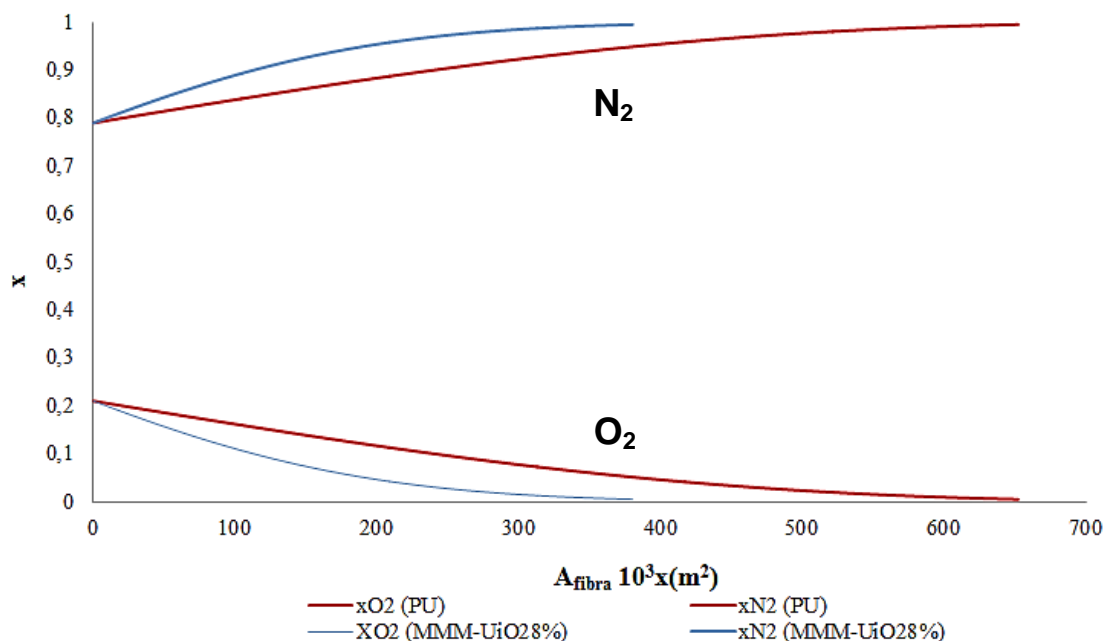


Figura C.3 – Variação da composição da corrente residual ( $x$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{\text{fibra}}$ ).  $x_{\text{O}_2}$  = fração molar de oxigênio na corrente residual;  $x_{\text{N}_2}$  = fração molar de nitrogênio na corrente residual.

Assim como a vazão, a composição da corrente residual também se modifica ao da área da fibra. O oxigênio, que permeia preferencialmente nas membranas avaliadas, tem sua fração molar reduzida ( $x_{\text{O}_2}$ ) devido ao seu esgotamento na corrente residual e, portanto, a concentração de nitrogênio nesta corrente ( $x_{\text{N}_2}$ ) tende a aumentar, tornando a mesma mais rica neste componente. Em relação ao efeito do aumento da seletividade na fração molar de oxigênio, verifica-se que como esperado, membranas com maior seletividade promoverão o esgotamento da corrente residual mais rapidamente neste componente, sendo requerido menor comprimento de membrana ( $Z$ ), e consequentemente menor área, para tal objetivo.

No que diz respeito à variação das frações molares dos gases no permeado ( $y$ ) e na corrente residual ( $x$ ), ao longo ao longo da área da fibra, o comportamento da fração molar de oxigênio é explicitado na Figura C.4 :

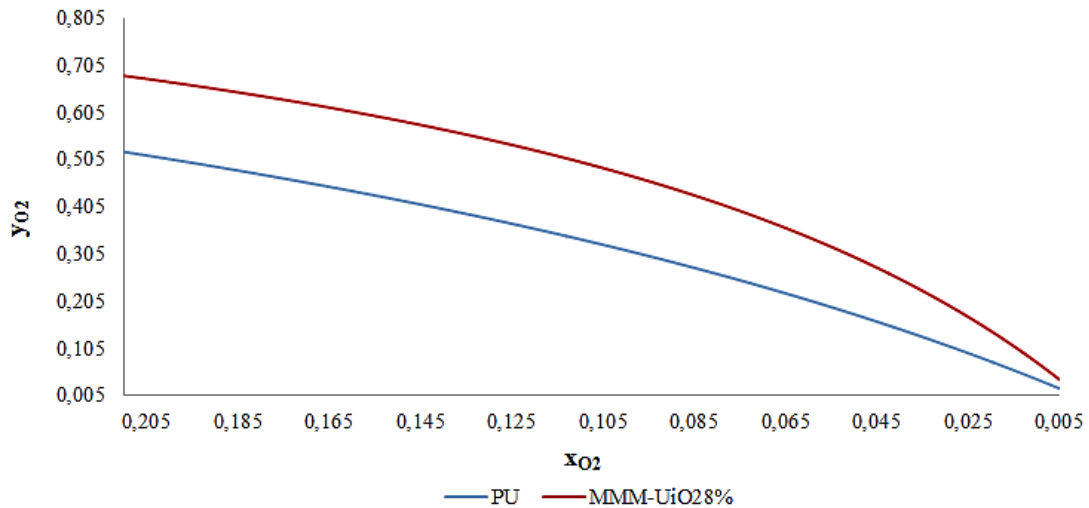


Figura C.4 – Variação das frações molares do oxigênio no permeado ( $y_{O_2}$ ) e na corrente residual ( $x_{O_2}$ ).

Com relação ao oxigênio, sua fração molar ( $x_{O_2}$ ) tende a ser reduzida na corrente residual dado sua permeação preferencial na fibra. Já no permeado ( $y_{O_2}$ ), o decréscimo decorre da permeação do nitrogênio, cuja concentração aumenta ao longo da fibra, o que contribui para o incremento de sua força motriz. A condição mais favorável para a permeação ocorrerá na região inicial da fibra onde o diferencial de pressão é o mais elevado para o gás de interesse.

As condições de temperatura e pressão empregadas neste estudo não diferem muito das encontradas em processos comerciais de fracionamento de gases, e também a variação das mesmas impactaria apenas a capacidade de produção e não na pureza da corrente de oxigênio a ser obtida. Todavia, membranas mais seletivas ao oxigênio garantem a obtenção de correntes de permeado mais concentradas no gás de interesse, como pode ser verificado na Figura C.4 .

Sobre a variação da fração molar do nitrogênio ao longo da fibra, há um aumento em ambas as correntes, residual ( $x_{N_2}$ ) e permeado ( $y_{N_2}$ ), de acordo com a Figura C.5 , sendo consequência dos mesmos aspectos discutidos anteriormente para o oxigênio. Observa-se também que a membrana mista, com maior seletividade ao oxigênio, apresentará incrementos mais suaves na fração molar de  $N_2$  na corrente do permeado ( $y_{N_2}$ ), sendo tal fato decorrente da permeabilidade desfavorecida deste gás na membrana.



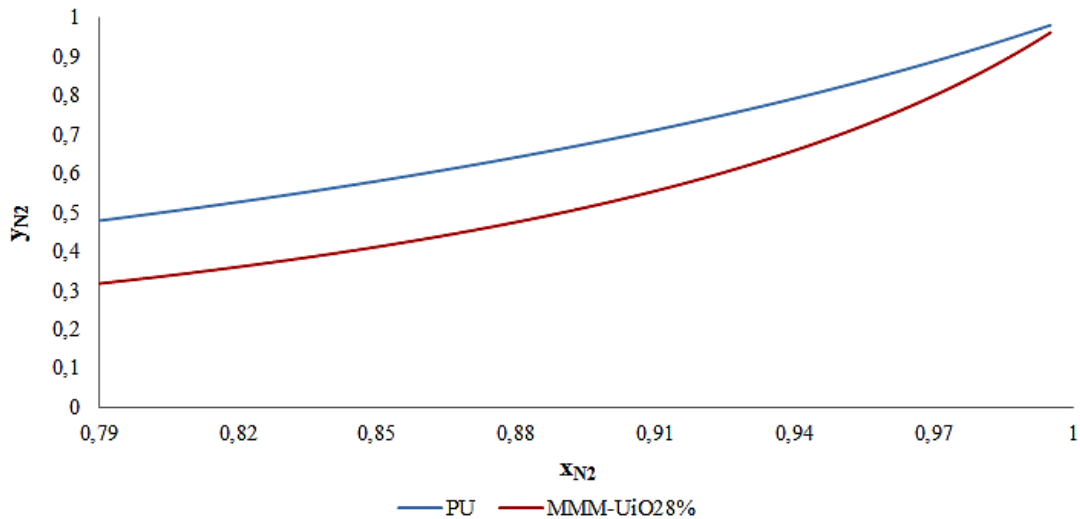


Figura C.5 – Variação das frações molares do nitrogênio no permeado ( $y_{N_2}$ ) e na corrente residual ( $x_{N_2}$ ).

Sobre o fluxo de oxigênio ao longo da membrana ( $J_{pO_2}$ ), o mesmo tende a diminuir devido à redução da força motriz ( $\Delta P_{O_2}$ ) para seu escoamento ao longo da fibra, em virtude de sua permeação preferencial e consequente decréscimo de sua fração molar na corrente residual, tal como segue na Figura C.6:

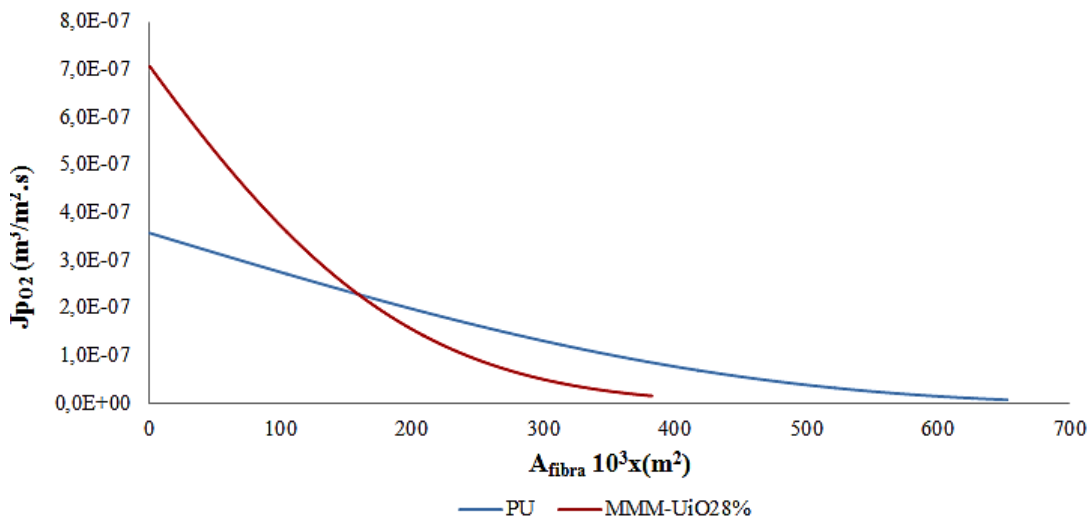


Figura C.6 – Variação do fluxo de oxigênio ( $J_{pO_2}$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{fibra}$ ).

A análise realizada para membranas com seletividade distintas também indica que materiais mais seletivos ao oxigênio terão fluxos mais elevados nas regiões iniciais da fibra. Contudo, a queda no fluxo será mais acentuada devido à menor força motriz existente para a permeação do componente, pois a concentração de oxigênio na corrente residual decrescerá mais abruptamente, conforme verificado na Figura C.6.

Sobre o fluxo de nitrogênio, o mesmo tende a aumentar ao longo de cada elemento de comprimento dz na fibra pelo incremento da fração molar deste componente na corrente residual, pois a permeação do mesmo é menos favorecida em relação à este gás. O comportamento descrito pode ser verificado na Figura C.7:

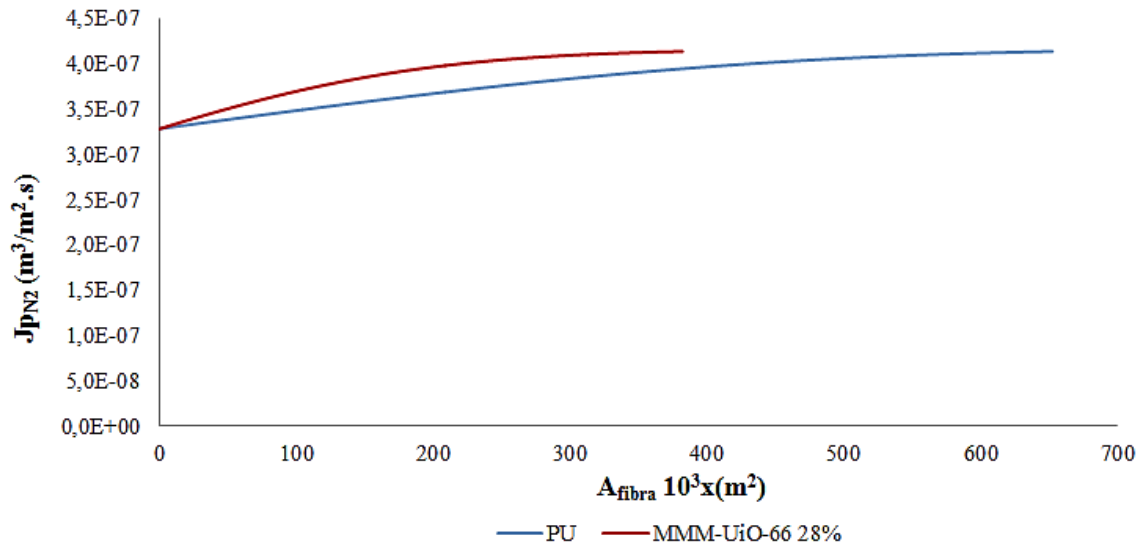


Figura C.7 – Variação do fluxo de nitrogênio ( $J_{pN_2}$ ) ao longo da área da fibra oca ( $A_{fibra}$ ).

A seletividade da membrana também impacta diretamente o fluxo de nitrogênio, pois a permeabilidade favorecida do oxigênio nos materiais mais seletivos ao mesmo torna a corrente residual mais concentrada no 1º componente, acarretando uma maior força motriz para o fluxo do componente.

Com base nos resultados obtidos, é válido afirmar que o modelo sugerido para a permeação da mistura gasosa  $O_2/N_2$  em uma fibra oca representa satisfatoriamente o comportamento das variáveis de interesse a partir da transferência de massa que ocorre na membrana decorrente da separação desejada. Verificou-se também que a seletividade impacta diretamente em todas as variáveis selecionadas para a avaliação do desempenho da membrana para a separação de interesse. Membranas mais seletivas ao oxigênio produzem correntes de permeado com fluxos mais elevados, de acordo com a Figura C.6, tal como ocorreria com o aumento da pressão de entrada da mistura  $O_2/N_2$  em função do aumento da força motriz para permeação do oxigênio. Todavia, maior trabalho de compressão da corrente seria necessário para a obtenção de fluxos viáveis para emprego em processos comerciais de separação de gases, o que não é interessante do ponto de vista econômico. Tal fato evidencia a relevância do desenvolvimento de

materiais com elevada afinidade ao oxigênio para viabilizar a separação  $O_2/N_2$  e tornar a separação com membranas um processo competitivo para obtenção de correntes com elevada concentração de oxigênio, e conseqüentemente com maior valor agregado.