

MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE COM GRAFENO OU  
MONTMORILONITA PARA SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub> DO GÁS NATURAL

Filippe Machado de Jesus

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

Novembro de 2024

MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE COM GRAFENO OU  
MONTMORILONITA PARA SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub> DO GÁS NATURAL

Filippe Machado de Jesus

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

Examinada por:

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc

---

Dr. Dilson da Costa Maia Filho

---

Prof<sup>a</sup> Liliane Damaris Pollo

---

Prof. Flavio Orlando Plentz Filho

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2024

Machado, Filipe

Membranas de matriz mista acetato de celulose com grafeno ou argila para separação de CO<sub>2</sub> do gás natural/ Filipe Machado de Jesus. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XIV, 118 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024

Referências Bibliográficas: p. 91-107

1. Membranas de matriz mista. 2. Permeação de Gás. 3. Captura de CO<sub>2</sub>. 4. Gás Natural. I. Borges, Cristiano Piacsek. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe, avó, meu irmão, minha cunhada e meus incríveis sobrinhos David e Eliza, além de todas as amizades que fiz ao longo dessa jornada.

## Agradecimentos

Ao longo desses longos quatro anos, muita coisa aconteceu na minha vida e a lista de pessoas que passaram em minha vida e impactaram direta e indiretamente essa pesquisa é longa.

Em primeiríssimo lugar, eu agradeço a Deus por todas as bênçãos e pessoas que colocou no meu dia a dia para me ajudar e motivar ao longo dos momentos mais difíceis. À minha família por ter apoiado incondicionalmente minhas decisões e sempre dando suporte nos conselhos de vida.

Ao meu orientador, Cristiano Borges, que propôs esse desafio e, mesmo com alguns ruídos iniciais em nossas reuniões, sempre me motivou e mostrou luz quando parecia que tudo estava errado. Ao Dilson, que sempre me ajudou a manter a motivação na minha pesquisa, mesmo quando os resultados não pareciam promissores, além das contribuições teóricas e recomendações de experimentos. Ao corpo docente do PEQ por me ensinar a competência técnica, teórica, prática e o senso crítico para formação acadêmica e profissional. Em especial a Prof<sup>a</sup> Helen pelo apoio e compreensão.

À Marcela, Helena, Fernanda, Clara, Luísa, Maicon, Gabriel, Daniel, Marcelo e Renato, amizades feitas na graduação para a vida toda, perguntando e se importando comigo e meus desabafos sobre a vida de pesquisador.

A todos do LabPAM – em especial aos pesquisadores Matheus, Nicolas, Amanda, Carol, Renan, Andresa, Aline, Bruno (x2), Luz e Rosana. Eu sei que no início posso ter sido difícil de trabalhar, mas depois atingimos o estado estacionário e está tudo bem. Os conselhos, risos e abraços diários durante a hora do café no laboratório foram os melhores.

Aos colegas de trabalho, Yuri, Nity, Gabi, Ricardo e Glayson, pela ótima equipe de trabalho, que me deu suporte nos momentos críticos da minha pesquisa e apoiaram minha decisão.

À panelinha das caronas, Andressa, Nicolle, Gabi, Rafael, Stephanie, Izabela, Isabella, Ivana, Felipe e Leonardo por todos os risos, cinema e conversas agradáveis que me faziam esquecer do trânsito caótico diário entre a minha casa e o Fundão.

Ao Isaías e Fábio do CETEM por disponibilizarem o MALVERN.

À Karoline, Elton, Roberto e Prof<sup>a</sup> Maria Inês do IMA por possibilitarem a realização das análises do FTIR, Raman e RMN.

Ao Thiago e Prof. Daniel Castello do LAVI por permitirem o uso inicial do DMA.

Ao Tadeu e Cristiane da Central Multiusuária de Equipamentos do Instituto de Química (CEMIQ) pelas análises preliminares de FTIR e DRX.

À Fátima, Castro, Abreu, Tiago, Milton e Coutinho pelas conversas de corredor e na recepção do CEGN, inclusive aos finais de semana.

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

## MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE COM GRAFENO OU MONTMORILONITA PARA SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub> DO GÁS NATURAL

Filippe Machado de Jesus

Novembro/2024

Orientador: Prof. Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

Desde o início do século XXI, a parcela de Gás Natural na matriz energética mundial tem crescido progressivamente. Desse modo, diversos investimentos em novas tecnologias de exploração e refino têm sido feitos para aperfeiçoar sua exploração. Uma etapa bastante relevante no processamento do gás natural corresponde a remoção de gases ácidos, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Este processo é necessário por questões legais, ambientais e técnicas e pode ser realizado via coluna de absorção e separação por membranas. Este último está em destaque na atualidade, pois dispõe de boas vantagens operacionais, econômicas e ambientais. Diversas membranas poliméricas foram estudadas na literatura, mas uma problemática permanece constante: o *trade-off* entre a permeabilidade e seletividade. Assim, este trabalho estuda membranas de acetato de celulose contendo grafeno ou argila (montmorillonita) dispersos em sua matriz em busca de melhores propriedades de transporte e mecânicas. As membranas obtidas em sua maioria foram isotrópicas densas com uma morfologia parcialmente esfoliada quanto à dispersão das nanopartículas, em particular para membranas com 1% de carga. As técnicas de RMN, DMA e ensaios de tração ratificam o aumento de propriedade mecânica e térmica, em particular para as membranas contendo grafeno, demonstrando uma melhor sinergia desse material com a matriz polimérica. A permeabilidade do CO<sub>2</sub> das membranas com grafeno apresentaram menor à variação quando comparado com as membranas de controle, indicando maior resistência ao efeito de plastificação e ratificando um possível efeito de barreira do grafeno ao transporte de gás, conforme sugerido pela literatura. Assim, a comparação entre os materiais propostos possibilitou selecionar o grafeno como promissor no controle do efeito da plastificação em membranas de acetato de celulose.

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

CELLULOSE ACETATE MEMBRANES WITH GRAPHENE OR MONTMORILLONITE  
TO SEPARATE CO<sub>2</sub> FROM NATURAL GAS

Filippe Machado de Jesus

November/2024

Advisors: Cristiano Piacesk Borges

Department: Chemical Engineering

Since the beginning of the 21st century, the share of Natural Gas in the global energy matrix has increased progressively. Consequently, various investments in exploration and refining technologies have been made to improve their extraction. A very relevant step in natural gas processing is sweetening, which aims to separate acidic gases such as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. This process is required for legal, environmental, and technical reasons and can be carried out via absorption columns or membrane separation. The latter is currently gaining attention because of its operational, economic, and environmental advantages. Various polymeric membranes have been studied in the literature, but the trade-off between permeability and selectivity remains an issue. This dissertation investigated cellulose acetate membranes filled with graphene or clay nanoparticles to improve transport and mechanical properties. The membranes were mostly dense isotropic with a partially exfoliated morphology when the dispersion of nanoparticles occurred, particularly for the membrane with 1% loading. NMR, DMA, and tensile testing techniques confirmed the improvement in mechanical and thermal properties, especially for the membranes containing graphene, demonstrating a better synergy between this material and the polymer matrix. The CO<sub>2</sub> permeability of membranes with graphene showed a smaller variation when compared to the control membranes, indicating better resistance to plasticization and confirming a possible barrier effect of graphene on gas transport, as suggested in the literature. The comparison between the proposed materials made it possible to select graphene as promising in controlling the effect of plasticization in cellulose acetate membranes.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos.....	2
1.2. Estrutura da Dissertação .....	3
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1. Exploração de Gás Natural e a Problemática do CO <sub>2</sub> .....	5
2.2. Introdução aos Processos de Separação por Membranas.....	11
2.3. Membranas de Acetato de Celulose para Permeação de Gás.....	22
2.4. Membranas de Matriz Mista de Acetato de Celulose .....	27
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
3.1. Materiais Empregados .....	38
3.2. Preparo das Soluções Poliméricas .....	40
3.3. Caracterizações Morfológicas.....	41
3.4. Caracterizações Mecânicas .....	44
3.5. Caracterizações Térmicas .....	45
3.6. Caracterizações Químicas.....	46
3.7. Testes de Desempenho .....	48
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS &amp; DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
4.1. Caracterização das Partículas.....	53
4.2. Caracterização das Membranas.....	60
4.3. Testes de Sorção.....	79
4.4. Testes de Permeabilidade de Gás Puro.....	80
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	– Fluxograma de processo convencional de absorção por aminas.....	7
<b>Figura 2.2</b>	– Fluxograma de processo de remoção de CO <sub>2</sub> do Gás Natural por Membranas .....	9
<b>Figura 2.3</b>	– Classificação das Membranas quanto à morfologia .....	14
<b>Figura 2.4</b>	– Gráfico de Robeson.....	21
<b>Figura 2.5</b>	– Fórmula estrutura da glucose e celulose.....	22
<b>Figura 2.6</b>	– Reação de síntese convencional do Acetato de Celulose (Adaptado de ROBERSON, 2019).....	23
<b>Figura 2.7</b>	– Morfologia de Nanocompósitos (Adaptado: DAS et al., 2023).....	30
<b>Figura 2.8</b>	– Correlação entre morfologia da interface e propriedades de transporte de MMM (Adaptado: MOORE, KOROS (2005). .....	30
<b>Figura 2.9</b>	– Estrutura cristalina de argilominerais (Adaptado: GUO et al. 2018) .....	31
<b>Figura 2.10</b>	– Morfologia de interface não-ideal do tipo II. Fonte: ZULHAIRUN et al. (2014).....	34
<b>Figura 2.11</b>	– Nanocargas à base de carbono (Adaptado: RANGAPPA et al., 2022) .....	35
<b>Figura 3.1</b>	– Procedimento de Síntese de Membranas Densas .....	41
<b>Figura 3.2</b>	– Equipamento de MEV .....	42
<b>Figura 3.3</b>	– Equipamento de DRX.....	43
<b>Figura 3.4</b>	– MALVERN Hydro 2000 SM.....	44
<b>Figura 3.5</b>	– Corpos de prova dos ensaios de tração .....	44
<b>Figura 3.6</b>	– Equipamento de Teste de Tração Direta.....	45
<b>Figura 3.7</b>	– Equipamento de DMA.....	46
<b>Figura 3.8</b>	– Equipamento de FTIR-ATR .....	46
<b>Figura 3.9</b>	– Equipamento de RAMAN .....	47
<b>Figura 3.10</b>	– Fluxograma do sistema de sorção .....	48
<b>Figura 3.11</b>	– Fotografia do sistema de sorção .....	48
<b>Figura 3.12</b>	– Fluxograma do sistema de permeação a baixas pressões.....	50
<b>Figura 3.13</b>	– Fotografia do sistema de permeação a baixas pressões .....	50
<b>Figura 3.14</b>	– Fluxograma do sistema de permeação a altas pressões .....	51
<b>Figura 3.15</b>	– Fotografia do sistema de permeação a altas pressões.....	51
<b>Figura 4.1</b>	– Distribuição de Tamanho de Partícula das Cargas .....	53
<b>Figura 4.2</b>	– Efeito do Solvente e do Ultrassom na Dispersão do Grafeno .....	54
<b>Figura 4.3</b>	– Fotomicrografia das Cargas. (a) e (b) Argila Natural; (c) e (d) Argila Ativada; (e) e (f) Grafeno.....	57
<b>Figura 4.4</b>	– Espectrograma no Infravermelho das Argilas.....	58
<b>Figura 4.5</b>	– Espectrograma RAMAN do Grafeno .....	59
<b>Figura 4.6</b>	– DRX das Cargas.....	60
<b>Figura 4.7</b>	– Difratoograma de Raio-X das Membranas Densas com Grafeno .....	62
<b>Figura 4.8</b>	– Difratoograma de Raio-X das Membranas Densas com Argila.....	62
<b>Figura 4.9</b>	– Fotomicrografia das Membranas com Argila. (a) e (b) Membrana Branco em Acetona; (c) e (d) Argila Natural 1%; (e) e (f) 5% Argila Natural 5%; (g) e (h) Argila Ativada 1%; (i) e (j) Argila Ativada 5%. As fotomicrografias a esquerda são a superfície enquanto a direita são a seção transversal.....	65
<b>Figura 4.10</b>	– Fotomicrografia das Membranas com Grafeno. (a) e (b) AT1% (c) e (d) AT5%; (e) e (f) NMP0%; (g) e (h) NMP1%; e (i) e (j) NMP5%. As fotomicrografias a esquerda são a superfície enquanto a direita são a seção transversal. ....	68
<b>Figura 4.11</b>	– FTIR das Membranas Densas com Argila.....	70
<b>Figura 4.12</b>	– FTIR das Membranas Densas com Grafeno .....	71
<b>Figura 4.13</b>	– Espectrograma em Raman das Membranas Densas com Grafeno .....	72
<b>Figura 4.14</b>	– DMA das Membranas Densas com Grafeno.....	73
<b>Figura 4.15</b>	– DMA das Membranas Densas com Argila .....	74

<b>Figura 4.16</b> – Percentuais das frações da matriz polimérica (a) e seus respectivos tempos de relaxação (b) das membranas com grafeno. ....	75
<b>Figura 4.17</b> – Percentuais das frações da matriz polimérica (a) e seus respectivos tempos de relaxação (b) das membranas com argila. ....	76
<b>Figura 4.18</b> – Curva de Tensão-Deformação das amostras com 1% de carga.....	77
<b>Figura 4.19</b> – Curva de Tensão-Deformação das amostras com 5% de carga.....	77
<b>Figura 4.20</b> – Coeficiente de sorção das membranas com grafeno.....	79
<b>Figura 4.21</b> – Permeabilidade do CO <sub>2</sub> em função da pressão de alimentação para as membranas AT0%, AT1% e AT5% .....	80
<b>Figura 4.22</b> – Variação da permeabilidade do CO <sub>2</sub> e do CH <sub>4</sub> em diferentes pressões de alimentação (indicadas no gráfico para AT0%) para membranas de acetato de celulose com diferentes teores de grafeno.....	81
<b>Figura 4.23</b> – Permeabilidade do CO <sub>2</sub> e seletividade ideal para CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> para membranas de acetato de celulose com diferentes teores de grafeno. Os valores de pressão são indicados no gráfico. ....	82
<b>Figura 4.24</b> – Permeabilidade do CO <sub>2</sub> e do CH <sub>4</sub> para todas as membranas preparadas com grafeno e argila. ....	82
<b>Figura 4.25</b> – Comparativo de Desempenho com a Literatura. Os pontos experimentais marcados com (*) corresponde a dados obtidos abaixo de 10 bar.....	85

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Especificação Técnica do Gás Natural em alguns países .....	6
<b>Tabela 2.2</b> – Membranas comerciais para remoção de CO <sub>2</sub> do gás natural .....	10
<b>Tabela 2.3</b> – Comparativo entre Permeabilidade e Permeância.....	13
<b>Tabela 2.4</b> – Desempenho de Membranas Poliméricas para CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	26
<b>Tabela 2.5</b> – Desempenho de MMM para separação de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	28
<b>Tabela 2.6</b> – Desempenho de Nanocompósitos de Acetato de Celulose e Bentonita .....	34
<b>Tabela 2.7</b> – Desempenho de Membranas com Óxido de Grafeno .....	37
<b>Tabela 3.1</b> – Membranas de matriz mista utilizadas na dissertação.....	38
<b>Tabela 3.3</b> – Fórmulas estruturais dos componentes utilizados nas soluções poliméricas .....	39
<b>Tabela 4.1</b> – Valores Notáveis da DTP .....	55
<b>Tabela 4.2</b> – Bandas de Absorção do Acetato de Celulose no Infravermelho.....	68
<b>Tabela 4.3</b> – Bandas de Absorção do Acetato de Celulose em Raman .....	71
<b>Tabela 4.4</b> – Propriedades Mecânicas das Membranas Densas .....	78
<b>Tabela 4.5</b> – Resumo dos Dados Obtidos.....	88

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O gás natural é uma fonte energética bastante singular dentre aquelas exploradas em escala comercial. Enquanto uma fração da sociedade considera essa mistura de hidrocarbonetos leves como um combustível de transição entre as fontes fósseis e renováveis, outras apresentam uma opinião mais rigorosa e defendem que seu potencial poluidor é considerável, atribuindo para o aquecimento global.

Certamente, a natureza não renovável não contribui com uma visão amigável atribuída ao gás natural, mas é a alternativa intermediária que o setor industrial encontrou para viabilizar uma transição energética gradativa sem comprometer o fator econômico. Esse movimento de transformação é observado desde o início do século XXI em que a cada ano há um aumento relativo no setor eólico, solar e de biocombustíveis como reflexo dos fortes investimentos e, por consequência, redução dos custos de implementação das tecnologias.

Apesar de reconhecido sucesso, as fontes renováveis ainda não têm competitividade econômica para serem adotadas rapidamente pelo mercado, tornando o gás natural, associado ou não ao petróleo, bastante explorado. Segundo a *Energy Institute (2024)*, a produção mundial de gás natural teve um aumento bruto de 2% na última década, alcançando 4,05 trilhões de metros cúbicos em 2023.

Nesse cenário, deve-se destacar que a composição do gás natural consiste de hidrocarbonetos leves do metano até o butano, além de contaminantes como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S na faixa de partes por milhão até porcentagens expressivas. Esses gases ácidos promovem um aspecto corrosivo e tóxico a mistura e requerem um tratamento inicial no processamento do gás natural. A captura de CO<sub>2</sub> da corrente bruta de gás natural tem como objetivo atender a fatores técnicos, econômicos e, inclusive, ambientais, tais como (ALCHEIKHHAMDON, HOORFAR, 2017; GEORGE et al., 2016):

- proteção de equipamentos contra corrosão, aumentando a vida útil e diminuindo a frequência de manutenções;
- aumento do poder calorífico do gás natural;
- redução do volume de gás a ser transportado de plataformas offshore até o continente, minimizando os custos de logística;
- uso como gás de reinjeção, aumentando a expectativa de vida útil do poço de exploração;
- captura de gás responsável pelo efeito estufa, reduzindo os impactos ambientais relativos à cadeia produtiva;
- adequação as legislações internacionais vigentes para a comercialização do gás natural.

Com isso, diversas tecnologias são empregadas escala comercial para a remoção do CO<sub>2</sub>, como a destilação criogênica, coluna de absorção por aminas e a separação por membranas. Os dois primeiros processos são mais convencionais, pois compreendem tecnologias maduras em escala industrial com desempenho validado e modelagem e controle bastante compreendidos pela comunidade científica e industrial. No entanto, ambas tecnologias apresentam alto custo operacional e de manutenção, além de limitações de *design* inerentes ao processo ou de engenharia como baixa área específica, arrasto de absorvente e ocupação de espaço elevada. Os processos com membranas são uma alternativa promissora com diversas vantagens como pegada ecológica uma vez que não utilizam insumos químicos na operação, *design* compacto com fácil escalonamento e baixo custo relativo de manutenção e operação (CHAWLA, SAULAT, *et al.*, 2020).

Diversas membranas poliméricas foram estudadas na literatura com potencial para emprego em escala comercial, tais como poli(sulfona) (PSf), poli(éter sulfona) (PES), poli(imida) (PI), poli(éter éter cetona sulfonada) (SPEEK) e acetato de celulose (CA). No entanto, as membranas poliméricas ainda apresentam desafios que limitam seus desempenhos devido a características inerentes aos materiais, conforme ilustrado pelo *trade-off* entre a permeabilidade e seletividade (ROBESON, 1991) e quando aplicadas em condições reais de operação como o problema da plastificação pelo CO<sub>2</sub>.

Assim, desde a implementação de membranas em escala comercial na década de 1980, busca-se o desenvolvimento de materiais altamente seletivos, capazes de discriminar entre espécies químicas semelhantes e com baixa resistência ao transporte. A combinação de matriz polimérica com nanopartículas, denominada como membranas de matriz mista, aumenta a possibilidade de controle das propriedades mecânicas e de transporte das membranas e diversos estudos procuram compreender as interações químicas e físicas específicas, em escala nanométrica, entre a matriz polimérica e as nanopartículas (Separation & Purification, 1987). Nesse contexto, este trabalho estuda membranas de matriz mista a base de acetato de celulose com nanopartículas de grafeno ou argila, com o objetivo de melhorar as propriedades de transporte e resistência mecânica.

## **1.1. Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de membranas de matriz mista a base de acetato de celulose com nanopartículas de grafeno ou argilas bentoníticas para separação de CO<sub>2</sub> do gás natural. Pela caracterização das propriedades estruturais e mecânicas, busca-se compreender a correlação com as propriedades de permeação de gases, como permeabilidade e seletividade.

### 1.1.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a permeação de gases puros em uma faixa ampla de pressão para determinar a permeabilidade e seletividade ideal, identificando a intensidade do fenômeno de plastificação;
- Verificar se a inserção de grafeno ou argila proporcionaram um aumento na resistência mecânica das membranas, tornando-as mais adequadas a operações em pressões mais elevadas;
- Avaliar se os coeficientes de sorção para CO<sub>2</sub> foram alterados a partir da inserção de preenchimentos inorgânicos.

### 1.2. Estrutura da Dissertação

Essa dissertação está segmentada em sete capítulos conforme a breve descrição abaixo.

- **Introdução (Capítulo 1)** apresentou o assunto de forma sucinta de forma que o leitor possa compreender o panorama geral dos temas abordados nesses trabalhos. Além disso, a justificativa e objetivos são apresentados.
- **Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica (Capítulo 2)** apresenta conceitos teóricos acerca de processos de separação por membranas e aprofunda em conceitos relevantes e específicos para a permeação de gases
- **Materiais e Métodos (Capítulo 3)** descreve as características e propriedades do acetato de celulose, solventes e nanopartículas empregadas na síntese das membranas. Todo o procedimento de preparo é segmentado em etapas, comentando a importância de cada uma e especificando os equipamentos empregados. A caracterização das membranas também é apresentada, bem como equações de trabalho para determinação de propriedades morfológicas, mecânicas e de transporte.
- **Resultados e Discussões (Capítulo 4)** promove apresentação dos resultados obtidos e suas respectivas discussões em duas etapas: caracterização das nanopartículas (grafeno e argila) como materiais isolados para melhor compreensão de sua estrutura. Em seguida, os resultados das membranas obtidas são apresentados e discutidos na seguinte ordem: propriedades morfológicas, químicas, mecânicas e de transporte, de modo que seja feita uma sequência lógica e clara entre cada análise. Por fim, é proposta uma comparação com o gráfico de Robeson para identificar em qual região as membranas da dissertação se encontram.
- **Conclusão (Capítulo 5)** remete aos objetivos propostos, rerepresentando os pontos-chaves dos resultados obtidos e principais implicações. Além disso, são

sugeridas ideias para próximos trabalhos que venha a complementar esse estudo ou direcioná-lo para outros objetivos não contemplados no escopo do trabalho.

- **Referências Bibliográficas (Capítulo 6)** utilizadas como base para elaboração deste estudo são apresentadas nesse capítulo.

## **CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo apresenta alguns fundamentos consolidados acerca dos processos de separação por membranas, apresentando suas principais aplicações e vantagens frente a outros métodos convencionais da indústria química. Questões relacionadas ao preparo de membranas e caracterizações são discutidas. Em seguida, é destacado as particularidades do processo de permeação de gás em membranas poliméricas. Aspectos como modelo de sorção-difusão para membranas densas, plastificação e condições operacionais convencionais são apresentados.

### **2.1. Exploração de Gás Natural e a Problemática do CO<sub>2</sub>**

A composição do petróleo e gás natural brutos é influenciada pelas características geológicas das jazidas de exploração e é modificado conforme o tempo de exploração. A partir de uma observação combinada, o óleo cru é constituído de parafinas, olefinas, naftênicos (cicloparafinas) e compostos aromáticos. Nesse cenário, é atribuído ao petróleo majoritariamente os hidrocarbonetos pesados acima de quatro carbonos em sua estrutura, enquanto o gás natural é atribuído a fração leve. Adicionalmente a cada uma dessas frações há presença de contaminantes como gás carbônico, nitrogênio, água, ácido clorídrico, gás sulfídrico, compostos de enxofre e outros componentes (Atlas de energia elétrica do Brasil, 2008).

O processamento de gás natural é a maior aplicação de separação industrial de gás. O consumo anual de gás natural é estimado em  $2,7 \cdot 10^{12}$  m<sup>3</sup>/ano em 2008 e movimenta na economia cerca de US\$5 bilhões. (BAKER, LOKHANDWALA, 2008). O início da década de 2020 foi devido às influências da pandemia de COVID-19, mas a produção nacional de gás natural aumentou 9% em 2023, atingindo 54,7 bilhões de metros cúbicos, e tem a expectativa desse mesmo crescimento este ano com base nos dados estatísticos divulgados pela ANP (2024). No panorama internacional, os Estados Unidos apresentam destaque visto que respondem por 25% da produção e 22% do consumo mundial de gás natural (“Statistical Review of World Energy”, 2024)

Diante desses números expressivos e considerando que o gás natural é destacado como uma fonte energética de transição, pode-se depreender o peso desse setor industrial no cenário global. Enquanto fontes renováveis como eólica e solar ainda se encontram no processo de atingirem sua maturidade tecnológica e ampla implementação no mercado, a produção de gás natural já apresenta infraestrutura consolidada em diversos países para a extração de petróleo e gás natural.

Além disso, como não há expectativa de redução da exploração do gás natural e petróleo a curto e médio prazo, há a necessidade de garantir a qualidade de cada matéria-prima para seu processamento adequado e reduzir ao máximo a pegada de carbono associada a cadeia produtiva.



No âmbito das especificações técnicas do gás natural para o consumo amplo, não há uma padronização internacional de forma que cada país elabora os critérios para sua comercialização. No geral, para elaborar as especificações mínimas cada legislação estabelece um consenso entre composição do gás natural bruto, o custo das rotas tecnológicas adotadas e os requisitos das indústrias locais. Nesse âmbito, para o caso de importações, o Índice de Wobbe e o número de metano são os parâmetros convencionalmente utilizados para a intercambialidade do gás natural, identificando se o poder calorífico e a pureza estão adequados a realidade da industrial local. A partir da **Tabela 2.1**, é possível observar que variações na especificação e no teor de contaminantes entre países. Nesse contexto, o Brasil merece destaque, pois a sua especificação é uma das mais completas e regulada conforme o decreto ANP N°16/2008, inclusive alguns parâmetros estão especificados para cada região do país uma vez que as características do gás natural no nordeste e norte do país conferem uma presença de contaminantes superior quando comparado com a região sudeste (SOUZA, BIANCHI, *et al.*, 2022).

**Tabela 2.1** – Especificação Técnica do Gás Natural em alguns países

Componente	Estados Unidos	União Europeia	Brasil
CH <sub>4</sub> [mol/mol]	N/D	N/D	>85% (68%)
CO <sub>2</sub> [mol/mol]	<2%	<4%	<3%
O <sub>2</sub> [mol/mol]	<0,4%	<1,0%	0,5% (0,8%)
Água [ppm]	<120	N/D	N/D
H <sub>2</sub> S [ppm]	<23	<5	<10 (13)
C <sub>3+</sub> [mol/mol]	N/D	N/D	<3,0% (1,5%)
Gases Inertes [mol/mol]	<4 %	N/D	<6 (18%)
Número de Metano	N/D	>65	>65
Índice Wobbe	[47,7; 52]	[43,62; 53,46]	[40,5; 53,5]

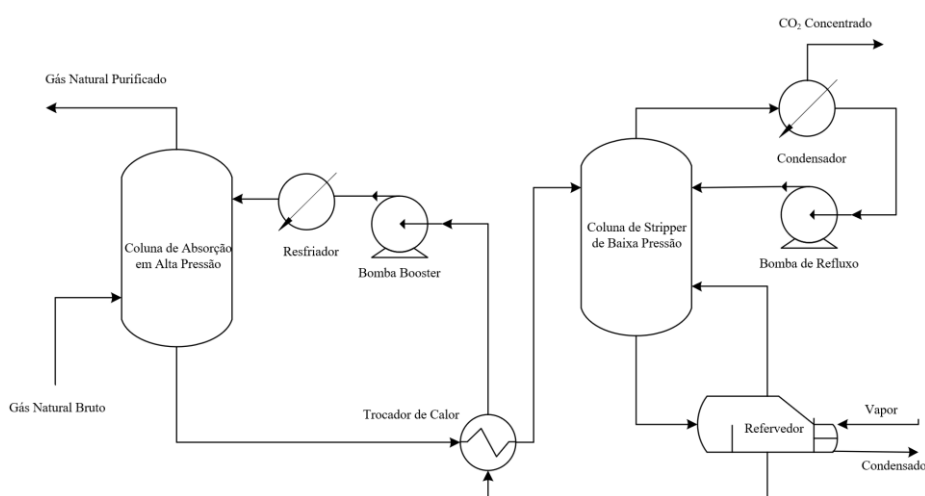
Além das exigências impostas pela indústria do refino, a legislação ambiental e a especificação técnica do gás natural, o CO<sub>2</sub> pode ser utilizado com gás de reinjeção como uma estratégia para aumentar a vida útil de exploração do poço.

#### 2.1.2. Estratégias para Remoção de CO<sub>2</sub>

O gás natural é processado numa faixa de pressão de 30 a 90 bar, o que fornece força motriz suficiente para permeação de gás através de membranas, tornando-as atrativas para purificação do gás natural. Por outro lado, as pressões elevadas nas correntes de gás bruto evidenciam alguns desafios para operação de membranas e de colunas de absorção.

### 2.1.2.1. Absorção por Solução Contendo Aminas

O processo tradicional de absorção por aminas é ilustrado na **Figura 2.1**. Emprega-se duas colunas para esse procedimento de modo que a primeira é responsável pela captura do CO<sub>2</sub> presente no gás natural bruto por um líquido absorvente em contracorrente, geralmente contendo etanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) ou metildietanolamina (MDEA), enquanto a segunda coluna é responsável pela regeneração do líquido absorvente. Neste cenário, enquanto a baixa temperatura e altas pressões favorecem a etapa de absorção, altas temperaturas e baixa pressões corroboram com a etapa de dessorção. A unidade de absorção-*stripper* é uma tecnologia consagrada na indústria do gás natural, sendo sugerida como primeira opção durante o *design* de plantas dessa natureza.



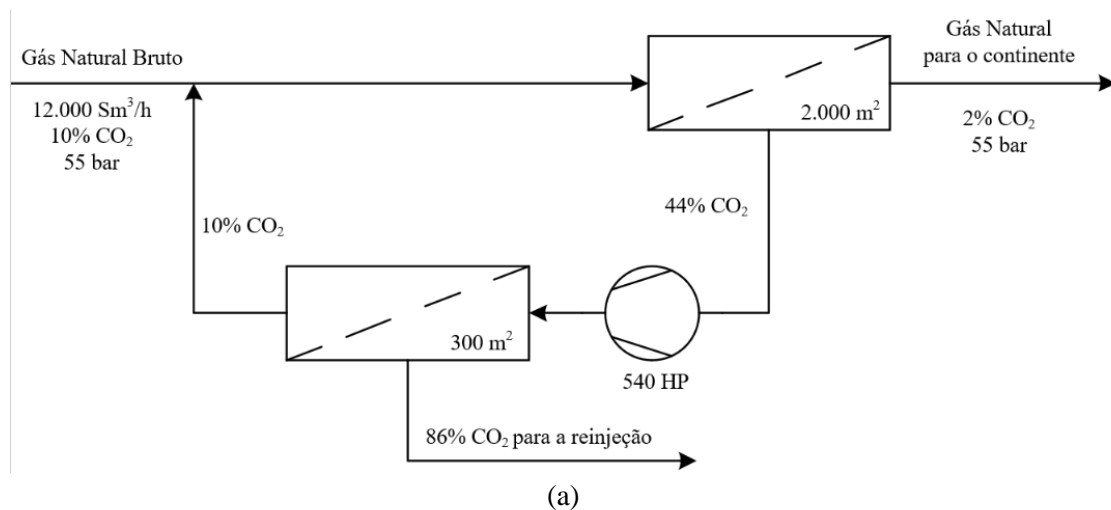
**Figura 2.1** – Fluxograma de processo convencional de absorção por aminas

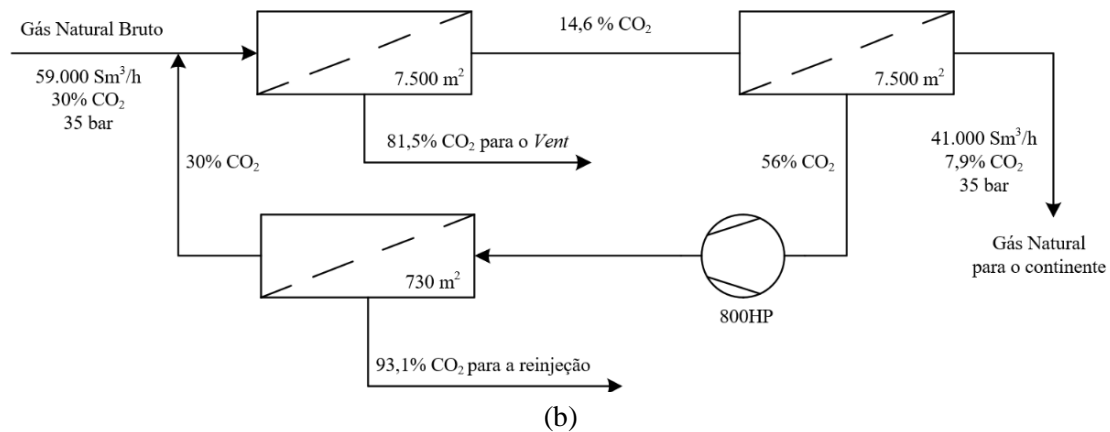
Devido as concentrações expressivas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S na corrente de gás natural bruto, a corrosão é um cenário real e crítico para manutenção da operação. Uma questão importante também se refere a estabilidade aminas visto que a sua degradação durante a operação pode corroborar com processo corrosivo acentuado. Desse modo, é necessário o monitoramento contínuo da qualidade do absorvente. Por essas questões, o processo apresenta um elevado custo de capital para implementação e manutenção, além da complexidade da operação (BAKER, 2002).

A taxa de recirculação do líquido absorvente, refulvedor, bombas e trocadores de calor são proporcionais a massa de CO<sub>2</sub> que deve ser removida e não são muito influenciadas pelo volume de gás a ser tratado. Por outro lado, a coluna de absorção é bastante sensível ao volume de gás a ser tratado (BAKER, LOKHANDWALA, 2008).

### 2.1.2.2. Permeação de Gás

As duas configurações mais usuais para o processo de separação de CO<sub>2</sub> do gás natural por membranas é ilustrado na **Figura 2.2**. Em plantas industriais cuja vazão de produção de gás natural é elevada, a pressão parcial de CO<sub>2</sub> é elevada e o gás permeado é reinjetado, o volume de metano permeado não pode ser desprezado, pois corresponde a perda de receita. Nesse caso, emprega-se o arranjo da **Figura 2.2(a)** em que o gás natural é submetido a dois passos de permeação de modo a aumentar a remoção de CO<sub>2</sub> e minimizar a perda de CH<sub>4</sub> por permeação. Uma desvantagem relevante é custo para recompressão do gás entre os passos, pois o permeado geralmente está a baixas pressões. No caso de pressões parciais de CO<sub>2</sub> elevadas, comumente encontradas em condições *offshore*, emprega-se o arranjo da **Figura 2.2(b)** em que o processo é composto por dois estágios e dois passos. O primeiro estágio é responsável por remover a maior quantidade de CO<sub>2</sub> aproveitando que a pressão parcial e o volume são elevados. Essa etapa é responsável pela maior perda de CH<sub>4</sub>, pois não há recuperação do gás na corrente do permeado. Em seguida, aproveitando a pressão elevada, a mistura é submetida a um segundo estágio para o ajuste da composição do gás natural que será enviado ao continente. A corrente de permeado desse estágio é enviada a um segundo passo para recuperar uma fração do metano permeado e retorná-lo ao processo.





**Figura 2.2** – Fluxograma de processo de remoção de CO<sub>2</sub> do Gás Natural por Membranas  
(Adaptado: BAKER, LOKHANDWALA, 2008)

Geralmente, a pressão de operação do sistema de membranas oscila na faixa de 30 a 60 bar, mas é possível encontrar sistemas em pressões superiores. A tecnologia de membranas para separação de gás foi inserida de forma tímida na década de 1980 em mercados cujas tecnologias consagradas de separação eram a destilação criogênica e as colunas de absorção e dessorção por aminas. De início, em muitos casos, quando as membranas não tornaram as outras tecnologias obsoletas, foram sugeridos processos híbridos em que a limitação de uma tecnologia era compensada pela eficácia de outra (KOROS, FLEMING, 1993). Segundo Baker (2002), os processos inicialmente implementados usaram membranas de acetato celulose para separação de CO<sub>2</sub> do gás natural com seletividade, mas a seletividade ainda não era tão competitiva em comparação com o processo convencional com aminas. O emprego de membranas torna-se realmente competitivo quando a seletividade do processo atinge 40, apesar do custo da membrana espiral para permeação de gás ainda ser elevado, na ordem de US\$100/m<sup>2</sup>. Por esse motivo, os processos com membranas correspondiam a 5% do mercado internacional de tecnologias para remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural na primeira década do século XXI (BAKER, LOKHANDWALA, 2008).

Atualmente, existem três tipos de membranas poliméricas que alcançaram um desempenho comercial viável: acetato de celulose, poli(imidas) e polímeros fluorados (SCHOLES et al., 2012). Há duas configurações de membranas comercialmente disponíveis para permeação de gás natural, a primeira utiliza membranas planas com diferentes camadas na seção transversal com funções distintas para o correto desempenho durante a permeação. A camada seletiva com espessura na ordem 1 µm está diretamente correlacionada com o desempenho da permeação, outras camadas como suporte, proteção e intermediária promovem a resistência mecânica para operação em pressões elevadas e proteção contra contaminantes. A segunda configuração utiliza membranas na forma de fibras ocas que possibilita módulos com alta área de permeação por volume ocupado, isto é, o aumento da densidade de empacotamento (BAKER, LOKHANDWALA, 2008).

Uma vantagem das membranas é reflexo da sua configuração modular que permite adaptá-la com facilidade as mudanças composição e vazão de gás natural ao longo da vida útil de um

poço de exploração. Por outro lado, dentre os principais desafios no emprego de membranas para separação de gás natural, a plastificação tem o maior destaque. Este fenômeno é causa para a seletividade ideal das membranas apresentadas no gráfico de Robeson não corresponderem a seletividade real encontrada nas condições operacionais. Em pressões de operação superiores a 30 bar, os materiais poliméricos absorvem cerca de  $40 \text{ cm}^3_{\text{gás (CNTTP)}}/\text{cm}^3_{\text{polímero}}$ . Isso corresponde cerca de 5 a 10% de  $\text{CO}_2$  solubilizado na fase polimérica, ocasionando o inchamento do polímero e aumento da mobilidade das cadeias. Por consequência, a seletividade para separação da mistura gasosa decai, pois a membrana plastificada aumenta a permeabilidade do metano acima do valor correspondente ao gás puro. Assim, a expectativa de desempenho para um material em condições reais de operação é cerca de 50% inferior do que o valor obtido em condição de gás puro (BAKER, LOKHANDWALA, 2008).

Na escala comercial as membranas para separação de  $\text{CO}_2$  do gás natural se apresentam na configuração de módulos espirais ou fibras ocas. O mercado de captura de  $\text{CO}_2$  por membranas pode ser segmentado em duas vertentes cuja diferença está nas condições ambientais. Em um primeiro momento, as pesquisas focaram no mercado de exploração do gás natural, em particular para o caso das plataformas *offshore*. Em que se pode destacar cinco principais empresas – Schumberger, Evonik, Honeywell/UOP, AirProducts e AirLiquide. Em um segundo momento, foi verificado que a mesma tecnologia também poderia ser empregada para o processamento do biogás produzido em grandes aterros sanitários, representado pela empresa UBE.

**Tabela 2.2** – Membranas comerciais para remoção de  $\text{CO}_2$  do gás natural

Fabricante	Nome Comercial	Configuração do Módulo	Material Base
Schumberger	Apura/Cynara	Fibra Oca	Acetato de Celulose
Evonik	Sepuran	Fibra Oca	P84 Polimida
Honeywell/UOP	Separex	Espiral	Acetato de Celulose
Air Products	Prism GreenSep	Fibra Oca	Polisulfona
AirLiquide	Medal	Fibra Oca	Polimida
UBE <sup>(1)</sup>	UBE $\text{CO}_2$ Separator	Fibra Oca	BPDA Polimida

<sup>(1)</sup> Membrana específica para processamento do biogás

O  $\text{CO}_2$  não é único gás responsável pelo fenômeno da plastificação. Em linhas gerais, qualquer gás condensável tem essa capacidade, de modo que outros componentes do gás natural como água e hidrocarbonetos pesados ( $\text{C}_{3+}$  e aromáticos) podem proporcionar esse mesmo efeito. Entretanto, a concentração relativa de  $\text{CO}_2$  é bastante superior, tornando-o o principal componente que contribui para esse fenômeno. A redução na seletividade depende da pressão e composição do gás natural, mas também do material da membrana.

Diversas estratégias são estudadas atualmente para mitigar os efeitos da plastificação como uma etapa de pré-tratamento para a remoção de compostos aromáticos (BTEX), desenvolvimento de novos materiais poliméricos ou empregar reações de reticulação (*crosslinking*) em polímeros já conhecidos.

Um outro problema que não pode ser negligenciado no caso de polímeros vítreos compreende o envelhecimento do material. Durante o preparo das membranas, o polímero precipita em um estado de não-equilíbrio termodinâmico e as cadeias poliméricas tendem a relaxar para uma configuração mais empacotada, reduzindo a permeabilidade.

## 2.2. Introdução aos Processos de Separação por Membranas

A engenharia química está intimamente correlacionada com o desenvolvimento da indústria petroquímica, uma vez que processos de separação como destilação, absorção e extração foram escalonados dos laboratórios para plantas industriais na transição do século XIX para o século XX com objetivo de refinar o petróleo e desenvolver sua cadeia produtiva. Essas tecnologias hoje são consagradas no âmbito fabril, mas também dividem um espaço expressivo com o processo de separação por membranas, desenvolvida em laboratório partir da década de 1960 como uma alternativa a rotas convencionais e para viabilizar processos até então economicamente inviáveis.

Uma membrana é definida como uma barreira seletiva entre duas fases distintas que limita total ou parcialmente a migração de uma ou mais espécies químicas de uma fase para a outra. Essa definição não fornece nenhuma informação acerca da estrutura ou aplicação da membrana, mas é suficiente para compreender o potencial dessa tecnologia em processos de separação. Os Processos de Separação por Membrana (PSM) são vantajosos frente a outros processos físico-químicos por diversos fatores tais como: baixa demanda energética, fácil processamento de compostos termosensíveis e misturas azeotrópicas quando comparados com a destilação convencional e criogênica; pouca demanda por insumos químicos quando comparados com colunas de absorção; e economia de espaço e facilidade de escalonamento (BAKER, 2012; HABERT et al., 2006; MULDER, 1996; URAGAMI, 2017).

As modalidades convencionais e bem estabelecidas na indústria de separação com membranas apresentam como força motriz o gradiente de potencial químico, tais como a microfiltração (MF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI) e permeação de gás (PG). Nestes casos, o transporte de uma espécie química é formulado a partir da **Equação 2.1**:

$$J_i = -P_i * \nabla\mu_i$$

**Equação 2.1** – Fluxo de Permeado

Onde  $J_i$  é o fluxo permeado do componente  $i$ ,  $P_i$  e  $\nabla\mu_i$  são a permeabilidade e o gradiente do potencial químico do componente “ $i$ ”.

A permeabilidade atua como constante de proporcionalidade entre o gradiente de químico e o fluxo de permeado de cada espécie química. A interpretação física da permeabilidade está relacionada a facilidade ou dificuldade que um soluto tem ao movimentar-se através da membrana e é influenciada pelos coeficientes de difusão e sorção do soluto na matriz polimérica. Admitindo algumas premissas como a validade da Lei de Fick, solução ideal e o equilíbrio na interface do polímero com cada fase (alimentação e permeado), obtêm-se a

**Equação 2.2.**

$$\left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{Q_i}{A * (p_0 * x_i - p * y_i)}$$

**Equação 2.2** – Equação de Permeabilidade de Gases

Onde,  $l$  é a espessura da membrana,  $Q_i$  é a vazão de permeado do componente “i”,  $A$  é a área de membrana disponível para a permeação,  $p_0$  e  $p$  são as pressões nos lados da alimentação e do permeado;  $x_i$  e  $y_i$  são as frações molares do componente “i” na alimentação e no permeado. Todos os parâmetros apresentados na equação 2.2 podem ser determinados experimentalmente e, assim estimar a permeabilidade. Entretanto, algumas considerações devem ser feitas para utilizar a **Equação 2.2** para avaliar o desempenho efetivo de membranas. A primeira é referente a natureza compressível de gases de acordo com a temperatura e pressão de operação. Nesse quesito, a literatura científica admite de forma unânime a divulgação de dados experimentais nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), ou seja, o valor experimental de fluxo ou vazão de permeado são corrigidos para CNTP de modo que seja possível comparar o desempenho de permeação entre os materiais.

A segunda consideração é sobre a morfologia da membrana que pode ser densa isotrópica ou anisotrópica. Como a espessura efetivamente densa de uma membrana está intimamente associada ao método de preparo, é recomendado a divulgação dos dados em permeabilidade (expresso em Barrer). Nesse aspecto, é possível avaliar o desempenho intrínseco do material no processo de permeação. Essa abordagem é bastante empregada quando o objetivo é caracterizar o desempenho de materiais poliméricos puros em filmes planos. Por outro lado, quando a espessura não é claramente definida, como em membranas anisotrópicas, obtendo-se apenas estimativas experimentais a partir de análises como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os dados são expressos em permeância na unidade de permeação de gás (do inglês, GPU). Essa alternativa é empregada no caso de membranas anisotrópicas planas ou fibras ocas que são encontradas tanto na literatura científica quanto no cenário comercial em que a espessura efetiva é estimada na faixa de 50nm a 1000nm (1µm) (YAMPOLSKII, PINNAU, *et al.*, 2006). A **Tabela 2.3** apresenta a equação adequada para cada tipo de membrana e as unidades convencionalmente utilizadas.

**Tabela 2.3** – Comparativo entre Permeabilidade e Permeância

	<b>Permeabilidade</b>	<b>Permeância</b>
Equação	$P_i = \frac{Q_i * l}{A * (p_0 * x_i - p * y_i)}$	$\left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{Q_i}{A * (p_0 * x_i - p * y_i)}$
Unidades	$Barrer [=] 10^{10} \frac{cm^3_{CNTP} * cm}{cm^2 * s * cmHg}$	$GPU [=] 10^6 \frac{cm^3_{CNTP}}{cm^2 * s * cmHg}$
Tipo da membrana	Membranas densas isotrópicas ou espessura efetiva conhecida.	Membranas porosas ou espessura efetiva desconhecida.

As próximas seções desse capítulo apresentam e explicam brevemente a morfologia, preparo e o mecanismo de transporte relacionado a membranas densas e como as diferentes metodologias interferem no material final.

### 2.2.1. Morfologia e Aplicação de Membranas

A natureza do material e a morfologia das membranas são as principais características que delimitam a aplicação e a eficiência do processo de separação. A partir dessa ideia, o desenvolvimento de área membranas envolve desde o estudo de diversas formas de preparo que promovam uma morfologia adequada para cada aplicação até o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, inorgânicos ou compósitos, com propriedades compatíveis com as espécies a serem separadas e as condições operacionais do processo como temperatura, pressão e presença de contaminantes.

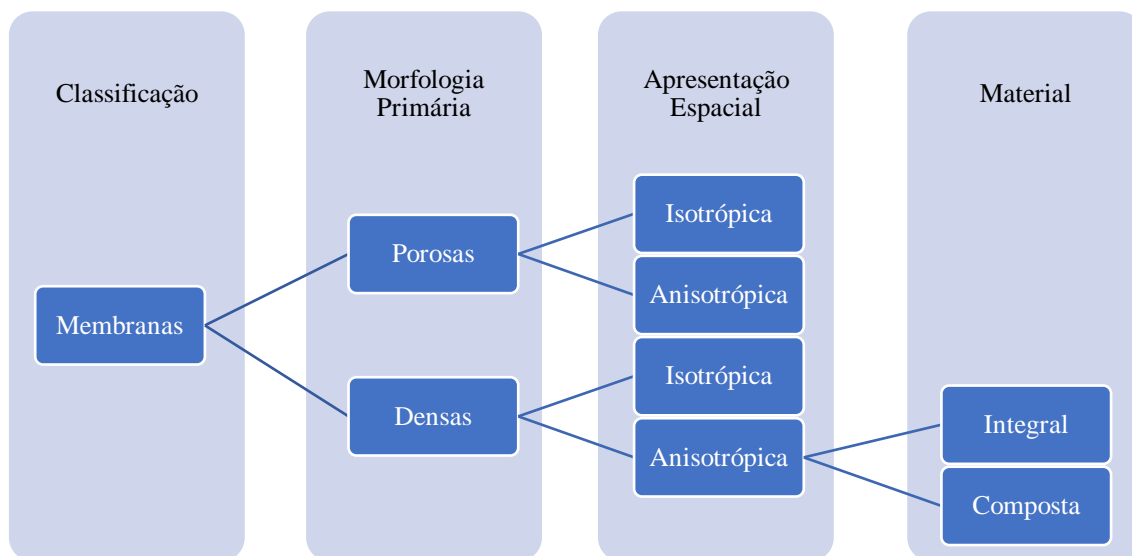
Além disso, é importante que os procedimentos em laboratório sejam escalonáveis, isto é, a viabilidade técnica é o primeiro passo, mas o fator econômico é determinante. Outro aspecto que deve ser considerado está na elaboração de módulo de permeação que promovam uma densidade de empacotamento elevada e regimes de escoamento controlados.

A partir da morfologia, as membranas podem ser divididas em duas grandes categorias e, conseqüentemente, dois mecanismos de transporte principais. As membranas porosas apresentam poros na escala de micrômetros até dezenas de nanômetros e promovem a separação ao discriminar o tamanho das partículas. Nesse sentido, a seletividade adequada para cada aplicação está, majoritariamente em função do tamanho relativo da partícula e dos poros da membrana. A presença de poros também implica que o mecanismo de transporte predominante é convectivo. Por outro lado, as membranas densas apresentam o desempenho associado as propriedades intrínsecas do material, como solubilidade e difusão das espécies químicas, e o mecanismo de transporte é exclusivamente difusivo. (HABERT et al., 2006; MULDER, 1996).

A classificação segundo a morfologia é apresentada na **Figura 2.3**. As membranas isotrópicas (ou simétricas) são obrigatoriamente constituídas por um único material e admite-se que as suas propriedades e morfologia são iguais ao longo de todo material. Por outro lado, as membranas anisotrópicas (ou assimétricas) se apresentam de forma heterogênea. Esse fato



permite que sejam constituídas por mais de um material, como as membranas compostas, ou um único material com diferentes regiões ao longo da seção transversal.



**Figura 2.3** – Classificação das Membranas quanto à morfologia

Tradicionalmente, as membranas porosas são empregadas para processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), diálise, contactor (CM) e destilação (DM) com membranas em que espécies são transportadas por mecanismo convectivo ou difusivo promovido pelo gradiente de pressão, concentração ou pressão de vapor. Por outro lado, as membranas densas são empregadas para processos de osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG) em que espécies são transportadas por mecanismo exclusivamente difusivo. Existem, ainda, membranas obtidas com polímeros apresentando microporosidade intrínseca (PIM) ou de natureza inorgânica cujo princípio de separação é outro, mas compreende cenários intermediários, como peneiras moleculares, escoamento viscoso ou difusão de Knudsen (HABERT, BORGES, et al., 2006), que não serão abordados nessa dissertação.

### 2.2.2. Preparo de Membranas

Existem diversas formas de preparar membranas sendo importante considerar a morfologia adequada para cada tipo de aplicação.

Uma solução polimérica precursora deve satisfazer uma série de fatores para que se obtenha a membrana com a morfologia e propriedades adequadas para aplicação desejada. Processos como destilação com membranas tem como pré-requisito o emprego de membranas com alto grau de hidrofobicidade de modo a evitar problemas de molhamento e resistência térmica é um diferencial que permite aumentar a faixa de trabalho que a membrana pode ser empregada.

A concentração de polímero é um fator relevante que está correlacionado com a densidade da membrana e depende de fatores como entrelaçamento e dispersão das cadeias poliméricas. Um parâmetro mais direto que permite indicar se a membrana produzida terá uma morfologia porosa

ou densa advém da concentração polimérica crítica. Este conceito é comumente abordado no preparo pelo método de inversão de fases. A concentração de polímero influencia fortemente na viscosidade da solução polimérica e valores abaixo da concentração crítica conferem soluções bastante fluidas (baixa viscosidade) que induzem uma troca rápida entre solvente da solução e o não solvente no banho de precipitação, favorecendo a criação de regiões pobres em polímeros e, por consequência, a formação de poros. Por outro lado, valores de concentração acima da concentração crítica conferem soluções altamente viscosas que limitam a transferência de massa, favorecendo a criação de regiões ricas em polímero e, por consequência, a formação de uma camada densa (URAGAMI, 2017).

No caso de membranas porosas empregadas no processo de ultrafiltração, a concentração de polímero na solução precursora foi investigada por Schwarz e Hicke (1989). A permeabilidade pode ser controlada e uma correlação entre os fluxos de permeado, porosidade da superfície e a massa molar de exclusão pode ser estabelecida com a concentração de acetato de celulose. Em última análise, a viscosidade conferida a solução pela quantidade de polímero retarda a transferência de massa e o início do processo de inversão de fase, o que favorece a formação de uma camada densa na superfície do material.

O uso de solvente diferentes promove caminhos diferentes de precipitação do polímero. Waheed e Hussain (2017) estudaram o efeito de diversos solventes na morfologia e desempenho de membranas de acetato de celulose preparadas por inversão de fases para uso em hemodiálise. Os solventes a base de amidas, como N-metil pirrolidona (NMP) e Dimetilacetamida (DMAc), produziram morfologias com a presença de poros, que refletiu em um alto fluxo de permeado, mas baixa retenção de albumina e ureia. Por outro lado, ácido acético e fórmico resultaram em morfologia com poros com diâmetros menores que 100nm e uniformes ao longo da seção transversal da membrana. Assim, os autores selecionaram o ácido fórmico como o solvente mais adequado para aplicação de hemodiálise.

Outro estudo mais abrangente desenvolvido por So et al. (1973) avaliou o comportamento de oito polímeros com doze solventes orgânicos. Novamente, o método de preparo seguiu o procedimento de inversão de fases por imersão da solução polimérica no banho de precipitação. Nesse caso, os autores observaram que quanto maior a polaridade do solvente empregado, maior é o teor de água presente na membrana e, conseqüentemente, a presença de poros. Em outras palavras, os autores relacionaram a porosidade da membrana em função do fluxo de difusão do solvente e não solvente (água) durante a precipitação do polímero. Se água difunde mais rápido para a solução polimérica que o solvente para o banho de precipitação, uma membrana porosa é obtida. Caso contrário, o polímero tem tempo para acomodar suas cadeias e precipitar de forma ordenada, resultando numa membrana densa.

O tempo de evaporação também desempenha um papel crucial na fabricação de membranas para separação de gás. A morfologia se torna densa conforme o tempo de evaporação de solvente

aumenta. Por outro lado, quanto mais espessa for a camada densa menor será a permeabilidade (URAGAMI, 2017).

Desde as membranas anisotrópicas integrais obtidas com sucesso por Loeb e Sourirajan (1963) diversos estudos foram elaborados para um melhor entendimento do preparo e morfologia das membranas. A maioria das membranas poliméricas são preparadas pelo processo de inversão de fase, que envolve a separação da solução polimérica em duas fases de forma controlada e os procedimentos utilizados podem ser classificados em quatro grupos (PANDEY, CHAUHAN, 2001, SADRZADEH, MOHAMMADI, 2020):

- **Separação de fase induzida por temperatura (TIPS)** se baseia na variação de solubilidade do polímero no solvente conforme a temperatura. Nesse caso, o polímero adicionado ao solvente próximo ou acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Em seguida, a temperatura da solução é reduzida até que ocorra a indução da formação de uma fase diluída em polímero, que cresce em volume até que ocorra a precipitação da fase concentrada em polímero. Por fim, o solvente é removido por evaporação ou secagem a frio. Esse processo é recomendado para polímeros insolúveis a temperatura ambiente e bastante utilizado para o preparo de membranas de microfiltração (MF).
- **Separação de fases Induzida por banho de precipitação (NIPS)** se baseia na formação de núcleos da fase pobre em polímero a partir da transferência não-solvente do banho de precipitação para solução polimérica e a saída simultânea de solvente para o banho de precipitação. Similarmente ao procedimento anterior, os núcleos da fase pobre em polímero crescem até que ocorra a vitrificação da fase concentrada em polímero. Dependendo das condições de transferência de massa, próximo a interface entre a solução polimérica e o banho de precipitação há a formação de uma fina camada densa também denominada como pele, enquanto o restante do filme se torna um suporte poroso. Nesse caso, as membranas obtidas são anisotrópicas densas e são destinadas aos processos de osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gás (PG).
- **Separação de Fase induzida por vapor de não-solvente (VIPS)** consiste em submeter um filme de solução polimérica a uma atmosfera de não-solvente. A absorção do vapor do não solvente induz a formação de núcleos da fase diluída em polímero, seguindo-se da precipitação da fase concentrada a conforme os vapores penetram o filme polimérico. Diferentemente do banho de precipitação, a transferência de massa do vapor para solução polimérica é lenta e uniforme, promovendo uma precipitação mais homogênea. Por isso, a membrana obtida é simétrica e porosa, sem que haja a formação de uma pele densa.

- **Separação de fase induzida por evaporação de solvente (EIPS)** promove a precipitação do polímero devido a evaporação do solvente volátil. Na ausência de um não-solvente, a membrana obtida é isotrópica densa. Essa membrana não apresenta nenhum atrativo comercial uma vez que o fluxo de permeado é bastante baixo devido a espessura elevada. No entanto, esse método e morfologias são bastante empregados em escala laboratorial para avaliar as propriedades intrínsecas dos materiais como permeabilidade, solubilidade e difusividade.

No contexto de preparo de membranas, os diagramas de fases se tornam excelentes ferramentas para previsão da compatibilidade entre o polímero e o solvente para formação de membranas, além da modelagem do processo de separação de fases pela transferência entre solvente e não-solvente.

### 2.2.3. Mecanismo de Transporte de Membranas Densas

A permeação de gás através de membranas densas é descrita a partir do modelo de sorção-difusão no qual a permeabilidade ( $P$ ) de um componente da fase fluida na membrana é produto do coeficiente de solubilidade ( $S$ ,  $\text{cm}^3_{\text{gás}}/\text{cm}^3_{\text{polímero}} \cdot \text{bar}$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$$P = S * D$$

#### **Equação 2.3** – Definição de Permeabilidade

A solubilidade é um parâmetro termodinâmico que reflete a quantidade de gás absorvida no material da membrana em equilíbrio com a fase fluida e é diretamente relacionada com afinidade físico-química entre as moléculas de gás e do polímero. Por outro lado, a difusão é um parâmetro cinético associado a mobilidade das moléculas do gás, ou seja, a facilidade que a espécie química apresenta para se deslocar ao longo da fase polimérica quando submetido ao gradiente de potencial químico. No caso de membranas poliméricas para permeação de gás, a solubilidade de gases em polímeros é geralmente baixa e o coeficiente de difusão é admitido constante (MULDER, 1996).

A partir de uma abordagem mais fenomenológica, o transporte de espécies em membranas poliméricas densas decorre em cinco etapas sequenciais (LI, Norman N., FANE, *et al.*, 2008):

- Difusão através da camada limite entre o seio da fase de alimentação até a superfície da membrana;
- Sorção dos gases pela membrana;
- Difusão pela fase polimérica;
- Dessorção na superfície da membrana no lado do permeado;
- Difusão através da camada limite entre a superfície da membrana e o seio da fase de permeado.

No caso da permeação de gás, o efeito da polarização de concentração pode ser negligenciado e, assim, a primeira e última etapas difusivas podem ser desconsideradas.

De forma geral, é admitido o modelo de dupla sorção para descrever a solubilidade das moléculas de gás na fase polimérica, em que dois mecanismos de sorção ocorrem simultaneamente, conforme a **Equação 2.4** (HOEK, TARABARA, 2013):

- A lei de Henry que descreve uma relação de linearidade entre a pressão e a concentração adsorvida de gás. No caso de polímeros elastoméricos, este mecanismo é suficiente para descrever corretamente o fenômeno de sorção;
- Modelo de Langmuir que prevê uma concentração de saturação dos sítios disponíveis para a sorção por meio do parâmetro  $c'_{h,i}$ , enquanto  $b_i$  representa a afinidade do gás com o material. No caso de polímeros vítreos, este mecanismo adicional promove uma boa descrição do fenômeno de sorção.

$$C = S * p + \frac{c'_h * b * p}{1 + b * p}$$

**Equação 2.4** – Concentração de gás no polímero segundo modelo de sorção dupla

O coeficiente de solubilidade pode ser obtido experimentalmente de forma direta pela medida da quantidade de gás solubilizado na fase polimérica, ou de forma indireta a partir da definição de permeabilidade e de medidas do coeficiente de difusão.

O coeficiente de difusão de gases em polímeros é influenciado por diversos parâmetros associados ao empacotamento de cadeias como massa específica ou distância média entre cadeias. Nesse sentido, uma das interpretações mais aceitas para a difusão considera a fração de volume livre ( $V_{livre}$ ), que correlaciona o volume específico em polímeros ( $v$ ) com o espaço efetivamente ocupado pelas suas cadeias poliméricas. Em outras palavras, o gás difunde pelos espaços entre as cadeias promovido pela mobilidade térmica do polímero. A **Equação 2.5** esquematiza essa teoria e os parâmetros A e B são constantes empíricas obtidas em função do par gás e polímero em análise (HOEK, TARABARA, 2013).

$$D = A * e^{-B/(V_{livre}/v)}$$

**Equação 2.5** – Definição do Coeficiente de Difusão pela Teoria do Volume Livre

Para a difusão de moléculas de gás com tamanho reduzido ( $H_2$ , He,  $CO_2$ , CO,  $N_2$ ,  $CH_4$ ), o diâmetro cinético provou-se um bom parâmetro de correlação. Quando o tamanho dos gases é maior, a abordagem por série homóloga ou usando o volume crítico e o volume de van der Waals é mais conveniente, porém deve ser usada com cautela, pois ela não considera o formato das moléculas e admite que o coeficiente de difusão é independente da concentração (YAMPOLSKII et al., 2006)

Para que o modelo de sorção-difusão seja válido, é preciso admitir algumas hipóteses (BAKER, 2023):

- A concentração da espécie que permeia o polímero em cada fase está em equilíbrio com ambas as interfaces da membrana (lado da alimentação e do permeado). Essa afirmação implica em dizer que o perfil do gradiente de potencial químico é contínuo;
- A pressão é uniforme ao longo da membrana e o potencial químico através da membrana pode ser descrito apenas pelo gradiente de concentração (ou pressão parcial no caso de permeação de gás).

Para a sorção em muitos polímeros é possível correlacionar o coeficiente de sorção diretamente com a temperatura crítica dos gases. O próprio fenômeno de sorção também é capaz de influenciar o coeficiente de difusão. No geral, gases com baixos coeficientes de sorção apresentam coeficientes de difusão invariantes quanto a concentração. No entanto, espécies altamente condensáveis, isto é, baixa pressão de vapor, como CO<sub>2</sub>, apresentam elevado coeficiente de sorção e permite verificar uma correlação entre a difusão e a concentração da espécie solubilizada. Esse segundo cenário promove como consequência a plastificação do polímero. Nesse contexto, as moléculas de gás contribuem para o volume livre do sistema aumentando a mobilidade das cadeias e o coeficiente de difusão.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) também é parâmetro com bastante influência na difusão e sorção. Em polímeros cuja  $T_g$  é inferior a temperatura ambiente, o coeficiente de difusão de gases apresenta valores elevados uma vez que a mobilidade de segmentos de cadeia promove volumes livres transientes maiores, permitindo que as espécies de gás possam difundir com mais facilidade. No caso da sorção, a  $T_g$  influencia no número de sítios de Langmuir disponíveis. Quando um polímero é resfriado de uma temperatura acima para abaixo da  $T_g$ , há uma variação positiva no volume específico que corresponde a restrições segmentais promovidas pela baixa mobilidade da fase vítrea. Este volume em excesso é relacionado a presença dos sítios de Langmuir (MULDER, 1996; YAMPOLSKII et al., 2006).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a fração de volume livres estão relacionados a transição macroscópica da mobilidade e empacotamento das cadeias poliméricas. Em polímeros vítreos, a adição de grupos laterais dificulta o empacotamento e, geralmente, promove aumento volume livre e, por consequência, aumento da permeabilidade. Grupos polares e ligações de hidrogênio em cadeias laterais induz a interação entre cadeias poliméricas, refletindo no aumento a  $T_g$  e densidade do polímero. Em polímeros semi-cristalinos, os domínios cristalinos são altamente ordenados e considerados impermeáveis, o que reduz a permeabilidade da membrana (PANDEY, CHAUHAN, 2001; YAMPOLSKII et al., 2006).

A polaridade é um fator extremamente relevante com reflexos em diversas propriedades do polímero. Alto grau de polaridade da molécula ou dos grupos funcionais reduz o espaço intermolecular devido a atração entre as macromoléculas. Nesse âmbito, a fração de volume livre em polímeros polares é menor do que em polímero apolares. Uma forma de comparar a polaridade entre moléculas pode ser realizada utilizando a densidade de energia coesiva (do inglês, CED) (PANDEY, CHAUHAN, 2001).

#### 2.1.4. O Gráfico de Robeson e a relação inversa entre permeabilidade e seletividade

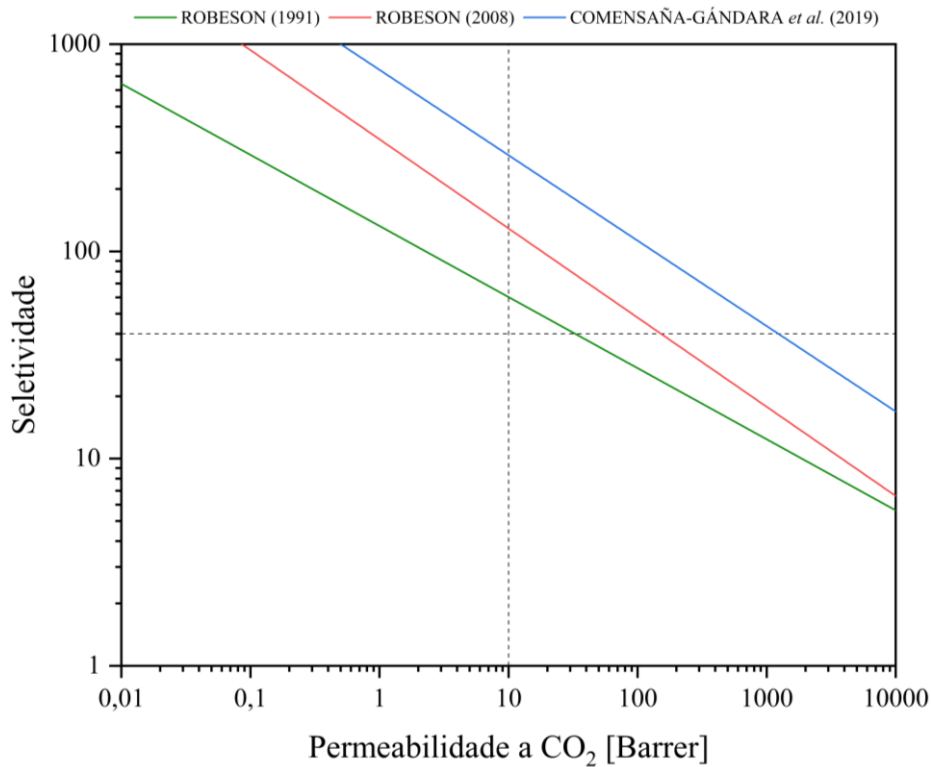
Uma abordagem estratégica bastante empregada na área de membranas para avaliar o desempenho de materiais quanto a permeabilidade e seletividade, além de promover o acompanhamento do progresso tecnológico foi primeiramente proposto por Robeson (1991). Na época, já era conhecido uma relação inversa entre esses parâmetros de desempenho, mas o seu trabalho foi o primeiro que formalizou matematicamente e aplicou essa correlação para uma ampla variedade de mistura binárias. A **Equação 2.6** apresenta relação proposta para descrever o limite superior entre os valores de seletividade e permeabilidade.

$$\log \alpha_{ij} = \log \beta_{ij} - \lambda_{ij} * \log P_i$$

**Equação 2.6** – Limite superior de desempenho para permeação de gás

Os índices  $i$  e  $j$  correspondem a espécie com maior e menor permeabilidade, respectivamente. Apesar da natureza empírica dessa correlação, os parâmetros de ajuste  $\beta_{ij}$  e  $\lambda_{ij}$  apresentam significado físico uma vez que correspondem aos efeitos da sorção e a diferença entre os diâmetros cinéticos de Lennard-Jones (LI, Norman N., FANE, *et al.*, 2008)

Assim, o gráfico de Robeson, apresentado na **Figura 2.4**, descreve a relação entre a permeabilidade da espécie mais permeável (eixo horizontal) e a seletividade (eixo vertical) para cada par de gases em questão. O conjunto de pontos apresentados consistem em registro experimentais para membranas de diversos tipos de polímeros. Os materiais que obtiveram as melhores combinações entre esses parâmetros se localizam nas linhas demarcadas no gráfico, que forma sendo alteradas ao longo dos anos mostrando a evolução no desenvolvimento de membranas para uma determinada separação. No entanto, deve-se ter cautela ao analisar o gráfico, pois os dados de permeabilidade e seletividade correspondem ao desempenho da membrana com gases puros.



**Figura 2.4** – Gráfico de Robeson

O gráfico de Robeson pode ser segmentado em quatro regiões:

- O primeiro quadrante, inferior esquerdo, representa as membranas com baixa permeabilidade e seletividade. Essas membranas podem ser provenientes de materiais com desempenho insatisfatório para separação de gás ou tornaram-se obsoletas conforme o avanço de novas técnicas de preparo e novos materiais.
- O segundo quadrante, superior esquerdo, representa membranas com baixa permeabilidade e alta seletividade. Em última análise, não tem interesse comercial devido a baixa produtividade.
- O terceiro quadrante, inferior direito, representa aquelas com baixa seletividade e alta permeabilidade, que podem ser insatisfatórias para atingir grau de pureza desejado ou levarem a perda do produto na corrente de permeado;
- Por fim, há o quadrante superior direito, chamado na literatura de “*upper bound*” que representa as melhores combinações entre seletividade e permeabilidade.

Desde 1991, a “*upper bound*” foi revisitada por diversos autores como o próprio Robeson (2008) e COMENSAÑA-GÁNDARA et al. (2019) que adicionaram polímeros de microporosidade intrínseca (PIM). Esses progressos correspondem a fronteira do conhecimento de membranas para aplicação na separação de gases.



### 2.3. Membranas de Acetato de Celulose para Permeação de Gás

A celulose é o polímero natural mais explorado na atualidade e sua principal forma de obtenção consiste em biomassa de plantas. A celulose é um polissacarídeo disposto da glicose como monômero e os grupos de hidroxila representam os sítios de reatividade para produção de diversos derivados, principalmente de ésteres como a família de acetatos. Como apresenta uma cadeia linear bem estruturada, a celulose apresenta um grau de cristalinidade considerável, que pode ser influenciado pelo grau de substituição das cadeias laterais por grupos acetila. Mesmo sendo considerado um polímero hidrofílico, não é solúvel em água devido à cristalinidade e à forte presença de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila (MULDER, 1996).

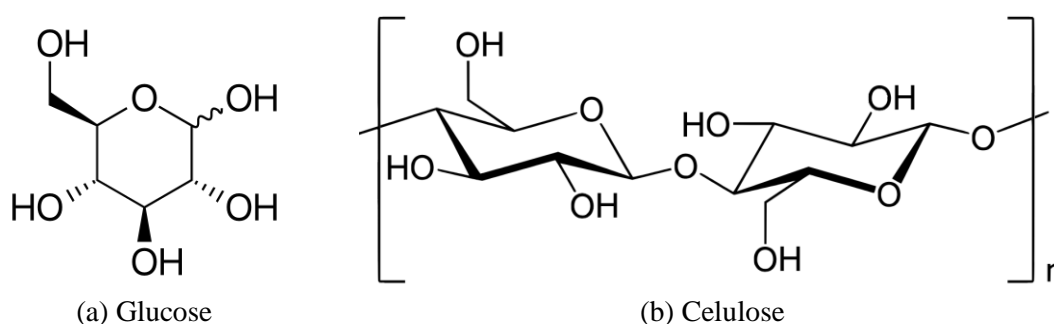


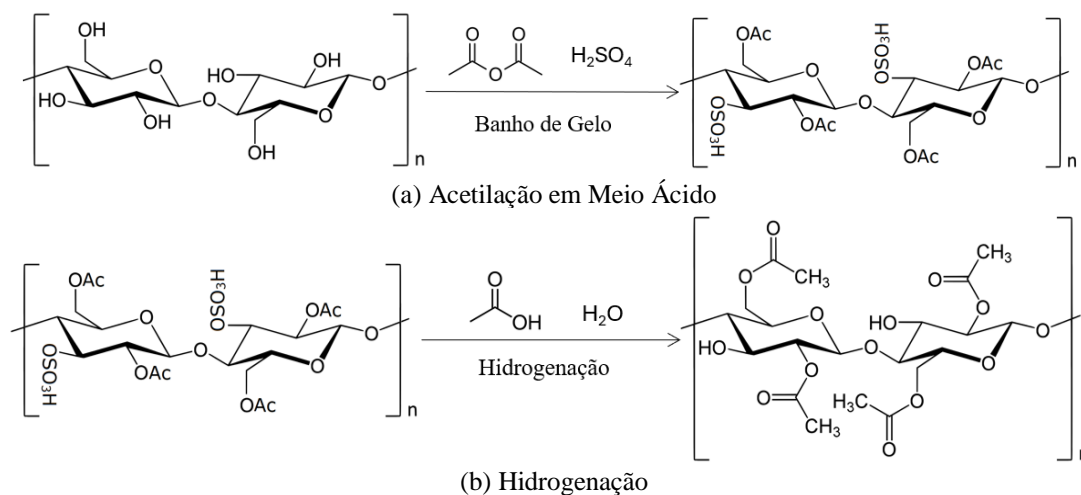
Figura 2.5 – Fórmula estrutura da glicose e celulose

Acetato de celulose é um dos ésteres derivados de celulose de maior importância devido a sua matéria-prima renovável, biodegradabilidade, caráter atóxico, baixo custo e baixa inflamabilidade (ROBERSON, 2019).

Tradicionalmente, o acetato de celulose comercial é obtido por um processo de acetilação em duas etapas em um meio aquoso que compreende uma reação com excesso de anidrido acético em meio orgânico contendo ácido acético como solvente e ácido sulfúrico como catalisador procedida por uma reação de hidrólise que confere o grau de acetilação desejado. No entanto, deve-se ressaltar que o emprego do ácido pode ocasionar a degradação da cadeia polimérica, reduzindo a massa molar, além de exigir um excesso de água para a neutralização do catalisador após a reação (ROBERSON, 2019).

Esta reação de conversão requer o controle considerável das condições ambientais para que o polímero resultante se encontre no grau de polimerização (DP) e substituição (DS) adequado para a aplicação desejada. No caso da indústria do tabaco e na fabricação de membranas, o grau de acetilação desejado está compreendido da faixa de 39,3% a 42,2% em teores de acetila, conferindo ao polímero a classificação de diacetato de celulose (CDA), que é solúvel em acetona. Em condições brandas de hidrólise, a reação é conduzida por período de três a dez horas a

temperatura de aproximadamente 70°C e é controlada por meio da adição de 5 a 15% de água ou ácido acético diluído (HEINZE et al., 2018; KABASCI, 2013).



**Figura 2.6** – Reação de síntese convencional do Acetato de Celulose (Adaptado de ROBERSON, 2019).

As principais fontes convencionais de matéria-prima para a acetilação da celulose são madeira e algodão, mas alguns estudos recentes na literatura científica demonstraram o potencial de resíduos agrícolas, como bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho e trigo, como fontes alternativas atrativas. Um catalisador bastante empregado como alternativa ao ácido inorgânico é N-bromosuccinimida (NBS) (ROBERSON, 2019).

Na fabricação de tecido para indústria têxtil, filtros de cigarro e filmes para aplicação em fitas adesivas e selantes, um processamento bastante utilizado é a fiação a seco com o emprego de acetona como solvente e TiO<sub>2</sub> ou ftalato de dietila como aditivos (KABASCI, 2013).

Dentre os derivados da celulose, o acetato de celulose está em uma posição de destaque na área de membranas desde o trabalho de Reid e Breton (1959), que verificou a capacidade de membranas isotrópicas densas serem impermeáveis a sais, mas permitirem a permeação de água. No entanto, conforme já mencionado, essa categoria de membranas não apresenta qualquer relevância comercial uma vez que os fluxos de permeado são extremamente baixos. Nesse aspecto, o trabalho de Loeb e Sourirajan (1963) é um ponto de virada na tecnologia de membranas, pois foi o primeiro momento em que a técnica e inversão de fases foi proposta e membranas anisotrópicas integrais de acetato de celulose foram obtidas com mesma espessura, mas permeabilidade elevadas ao ponto de adquirirem potencial comercial. Assim, a década de 1960 é definida como o começo do emprego dessas membranas em processos de dessalinização (VATANPOUR et al., 2022).

A técnica mais empregada para preparo de membranas de acetato de celulose é o processo de inversão de fases, utilizando uma variedade de solventes como solvente acetona (AT), N-metil pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) e ácido acético (AA). No entanto, também é

possível encontrar membranas obtivas com dimetilacetamida (DMAc) e tetraidrofurano (THF). Na última década o número de trabalhos que aborda membranas a base de acetato de celulose dobrou, indicando que o material mantém a relevância na atualidade, o que é justificado pelo viés de sustentabilidade promovido pela biodegradabilidade do polímero. Também deve-se destacar o desenvolvimento de membranas de matriz mista com esse polímero e o emprego de nanomateriais como aditivos para aprimorar o desempenho (VATANPOUR et al. 2022).

O grau de acetilação, que indica a quantidade grupos laterais hidroxila substituído por acetila, é um ponto relevante para eficiência das membranas de acetato de celulose. Como a quantidade de grupos funcionais aptos a interações intermoleculares por ligações de hidrogênio é limitada, a diferença de tamanho entre os grupos reduz a intensidade de empacotamento das cadeias ao passo que aumenta a estabilidade e mobilidade. No geral, a permeabilidade aumenta conforme o grau de substituição sem alterar a seletividade (PULEO et al., 1989).

Uma outra questão interessante referente ao acetato de celulose está relacionada a sua natureza semicristalina. Para os modelos de transporte de gás, a fase cristalina de um polímero atua como uma região de barreira que, na prática, é inacessível para sorção e difusão de moléculas de gás, de modo que a permeação ocorra majoritariamente pela fase amorfa. Nesse contexto, é possível controlar a cristalinidade e dinâmica de relaxação das cadeias do acetato de celulose a partir da espessura do filme, aumentando a permeabilidade sem comprometer a seletividade ideal. No entanto, esse fenômeno é mais expressivo na faixa de poucos micrômetros (1 a 50  $\mu\text{m}$ ) (NGUYEN, et al., 2020; NGUYEN, et al., 2019).

Na área de membranas, o acetato de celulose foi um dos primeiros polímeros estudados na literatura, destacando o trabalho de REID e BRETON (1959), que empregaram esse polímero em processos de osmose inversa, até sua introdução na permeação de gás por trabalhos como SADA et al. (1988) e HOUDE et al. (1996). Além disso, conforme já mencionado, este polímero é conhecido por um baixo custo de produção, fácil processamento, baixa pegada ambiental devido a síntese por biomassa e alta solubilidade a  $\text{CO}_2$  (JAMIL et al., 2020; MOGHISEH, et al., 2020; SOLEIMANY et al., 2018).

O principal mercado para membranas de AC corresponde ao cenário *offshore* em que o espaço limitado promove uma vantagem frente aos processos de absorção por aminas. No entanto, estima-se que o AC seja economicamente competitivo quando a composição de  $\text{CO}_2$  na corrente de gás natural está compreendida entre 10 e 20%. Em concentrações superiores, a perda de metano promovida pela plastificação e a área de membrana necessária para manter a composição da corrente abaixo do limite da legislação não é refletiva no investimento necessário (S.A.STERN, P.A. RICE, et al., 2000, SCHOLE, STEVENS, et al., 2012). Nesse caso, os custos operacionais uma vez que os custos (SCHOLE et al., 2012). Não obstante, há outros polímeros com propriedades adequadas que também competem em escala comercial para a separação de  $\text{CO}_2$  do Gás Natural.

Polímidas são uma alternativa atrativa ao acetato de celulose visto que apresentam permeabilidade a CO<sub>2</sub> e seletividade superiores. Uma membrana de poliamida atinge o mesmo desempenho de uma membrana de acetato de celulose com uma área de permeação efetiva até 40% menor e uma perda de CH<sub>4</sub> até 75% menor. No entanto, esse material apresenta uma perda de desempenho acentuada quando submetida às condições operacionais (pressão e temperatura elevadas e composição do gás natural bruto) e exigem um pré-tratamento mais rigoroso para manutenção da vida útil. Além disso, o custo de fabricação maior e a comercialização tardia ainda mantém as membranas de poliamida com uma parcela menor no mercado (BAKER, 2002; YAMPOLSKII, FREEMAN, 2010).

Os polímeros fluorados representam uma outra classe de polímeros que competem pelo mercado de membranas para purificação do gás natural. Esses materiais são mais resistentes à plastificação devido à forte energia de ligação entre carbono e flúor, mas o volume livre elevado compromete a seletividade para o emprego em ampla escala comercial. Dessa forma, esses polímeros são recomendados na exploração de poços com gás natural de baixa qualidade, cuja concentração de água e hidrocarbonetos pesados é elevada, devido as propriedades organofóbicas e hidrofóbicas (SCHOLES et al., 2012).

A **Tabela 2.4** apresenta alguns exemplos de membranas poliméricas base de acetato de celulose (AC), poli(imida) (PI) e polímeros fluorados (PFP) para separação de CO<sub>2</sub> do CH<sub>4</sub>. Os dados estão segmentados em três condições distintas: os dois primeiros cenários correspondem a condições ideais, isto é, permeação dos gases puros abaixo e acima da pressão de plastificação da membrana de acetato de celulose, enquanto o último cenário corresponde a condição real de mistura binária. Dessa forma, a comparação da permeação nesses três cenários permite identificar com mais clareza alguns comportamentos.

No caso do acetato de celulose, a literatura converge para uma pressão parcial de CO<sub>2</sub> entre 9 e 11 bar como a pressão de plastificação do material. Além disso, é observado que o ganho em permeabilidade de CO<sub>2</sub> nas membranas isotrópicas densas, como as obtidas por SADA et al. (1988) e HOUDE et al. (1996), correspondem até 50% quando comparadas com o cenário abaixo da zona de plastificação, enquanto as membranas anisotrópicas de DONOHUE et al. (1989) tiveram um aumento de 146%. Esse fato é indicativo de que a intensidade dos efeitos da plastificação estão correlacionados com a espessura efetivamente densa das membranas.

Quando os dados referentes às seletividades ideal e real são confrontados, é possível constatar que uma redução de até 50% no desempenho do processo de separação, em função das condições de pressão parcial de CO<sub>2</sub>. Os exemplos de desempenho de mistura para o acetato de celulose de SADA et al. (1988) e HOUDE et al. (1996) foram obtidos com pressão parcial de CO<sub>2</sub> exatamente igual à pressão de plastificação e correspondem a misturas 30% CO<sub>2</sub> e 70% CH<sub>4</sub> em base molar. As membranas de poli(imida) de WIND et al. (2004) e VISSER et al. (2007) foram submetidas a condições de pressão parcial de CO<sub>2</sub> inferiores à 10 bar, o que corresponde a

uma faixa de pressão abaixo da pressão de plastificação. Essa faixa experimental pode justificar uma menor queda de desempenho quando comparadas ao acetato de celulose. Por fim, as membranas de polímeros fluorados foram avaliados em ambos os cenários. Com a informação de que esse material é mais resistente à plastificação, MUKADDAM et al. (2016) submeteu membranas a base de PTFE a 17 bar de pressão parcial de CO<sub>2</sub> em uma mistura binária equimolar, obtendo uma queda no desempenho de aproximadamente 50%. EL-OKAZY et al. (2021) avaliaram copolímeros de perfluoro(butenil vinil éter) e perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxola) com uma mistura contendo 10% CO<sub>2</sub> e 90% CH<sub>4</sub> e 1 bar de pressão parcial CO<sub>2</sub>, mostrando pouco efeito de plastificação, mantendo a seletividade constante em torno de 20. Essa discussão possibilita inferir que as condições de teste em mistura são bastante diversas na literatura científica. Na maioria dos trabalhos, as composições abordadas compreendem as misturas com metano contendo 10% a 50% de CO<sub>2</sub> para simular as condições de poços com pouca, média e elevada fração molar de CO<sub>2</sub> como verificado na região do pré-sal brasileiro.

**Tabela 2.4** – Desempenho de Membranas Poliméricas para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Polímero <sup>(1)</sup>	≤ 10 bar		≥ 15 bar		Mistura		Referência
	$P_{CO_2}$	$\alpha_{Ideal}$	$P_{CO_2}$	$\alpha_{Ideal}$	$P_{CO_2}$	$\alpha_{Real}$	
AC <sup>(2)</sup>	4,4	28	6,0	38	-	-	SADA et al. (1988)
AC <sup>(2)</sup>	3,1	40	4,8	70	2,9	30	HOUDE et al. (1996) <sup>(4)</sup>
AC <sup>(2)</sup>	17,3	19	-	-	-	-	RAZA et al. (2021)
AC <sup>(3)</sup>	37,6	30	92,5	60	3,0	26	DONOHUE et al. (1989) <sup>(5)</sup>
AC <sup>(3)</sup>	-	-	-	-	113,0	22	LIU et al. (2020) <sup>(6)</sup>
PI <sup>(2)</sup>	110	30	-	-	103,0	33	WIND et al. (2004) <sup>(7)</sup>
PI <sup>(3)</sup>	-	-	-	-	7,1	37	VISSER et al. (2007) <sup>(7)</sup>
PFP <sup>(2)</sup>	2,5	32	2,7	36	1,8	14	MUKADDAM et al. (2016) <sup>(8)</sup>
PFP <sup>(2)</sup>	27,7	23	-	-	28,0	25	EL-OKAZY et al. (2021) <sup>(9)</sup>

<sup>(1)</sup> **Legenda:** AC = Acetato de Celulose, PI = Poli(imida) e PFP = polímero perfluorado

<sup>(2)</sup> Dados fornecidos pelos autores em Barrer

<sup>(3)</sup> Dados fornecidos pelos autores em GPU

<sup>(4)</sup> Condições experimentais: 75% CH<sub>4</sub> e 25% CO<sub>2</sub> a 41 bar

<sup>(5)</sup> 70% CH<sub>4</sub> e 30% CO<sub>2</sub> a 32 bar

<sup>(6)</sup> 95% CH<sub>4</sub> e 5% CO<sub>2</sub> a 32 bar

<sup>(7)</sup> 80% CH<sub>4</sub> e 20% CO<sub>2</sub> a 20 bar

<sup>(8)</sup> 50% CH<sub>4</sub> e 50% CO<sub>2</sub> a 34 bar

<sup>(9)</sup> 90% CH<sub>4</sub> e 10% CO<sub>2</sub> a 10 bar

A seletividade entre os polímeros também expõe a competitividade entre esses materiais, justificando o investimento em membranas à base de acetato de celulose, poli(imida) e polímeros fluorados. Todos apresentam uma seletividade ideal entre 20 e 40 com destaque para as membranas de poli(imida) com melhor desempenho dentre os artigos apresentados. No lado do acetato de celulose, é imprescindível destacar o trabalho de LIU et al. (2020) que fez um extenso

estudo com membranas de permeação de gás comerciais da Schlumberger, Cynara™, com uma mistura sintética contendo 20% H<sub>2</sub>S, 5% CO<sub>2</sub>, 3% propano, 3% propeno, 69% CH<sub>4</sub> e traços de tolueno, em base molar. Este trabalho permite ratificar o desempenho e relativo sucesso do acetato de celulose como material adequado para remoção de gases ácidos do gás natural em condições reais de operação, removendo simultaneamente H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. De fato, é necessário aprimorar o desempenho e resistência química do acetato de celulose para condições mais agressivas e, por isso, algumas estratégias têm sido desenvolvidas nas últimas décadas a partir de estudos como (YAVUZTURK GUL et al., 2023):

- Modificações na superfície com a inserção de grupos funcionais para aumentar a afinidade a determinados gases;
- Incorporação de aditivos ou emprego de membranas de matriz mista para alterar a morfologia e estrutura da matriz polimérica, aumentando a permeabilidade ou seletividade;
- Processo de reticulação (*crosslinking*) para aumentar a resistência mecânica e estabilidade, tornando a membrana apta a operar em condições mais severas;
- Ajuste das condições de operação como temperatura, pressão e composição do gás de alimentação para otimizar o desempenho do material.

#### **2.4. Membranas de Matriz Mista de Acetato de Celulose**

O conceito de membranas de matriz mista (MMM) está intimamente correlacionado com o desenvolvimento de materiais em que a combinação do desempenho de materiais poliméricos, quanto a permeabilidade e seletividade, e a robustez de materiais cerâmicos ou inorgânicos resulte em uma membrana capaz de manter suas propriedades em condições mais rigorosas de operação de processos industriais. As MMM compreendem uma fase polimérica contínua e preenchimentos uniformemente dispersos (HOEK, TARABARA, 2013).

Dentre os principais desafios na síntese de MMM destacam-se a compatibilidade entre os materiais, a criação de uma fase homogênea com preenchimento perfeitamente exfoliado e a consolidação de uma morfologia adequada ao processo de separação de interesse. O polímero e a carga devem ter afinidade suficiente para promover uma boa adesão, assim como o solvente dissolve o polímero deve manter a distribuição de partículas bem dispersa enquanto evapora ou é removido do sistema pelo processo de inversão de fases. (HOEK, TARABARA, 2013).

Um dos primeiros trabalhos a discutir o potencial de MMM foi apresentado por BARRER e JAMES (1960) ao dispersar partículas de zeólita 4A e 13X em poli(estireno) e poli(etileno) para síntese de membranas de troca iônica. Desde então, o sistema de membranas poliméricas com zeólitas tem sido bastante explorado pela comunidade científica, significativamente motivado pelas capacidades de adsorção das zeólitas para separação de gás. No entanto, outras partículas

também possuem relevância como peneiras moleculares a base de carbono, nanotubos de carbono, sílica, estruturas organometálicas (MOF), grafeno e argilas (HOEK, TARABARA, 2013).

Em comparação a materiais inorgânicos, as MMM apresentam relativa facilidade de fabricação a partir de adaptações simples nos métodos de preparo de membranas em escala de laboratório. Ainda assim, o custo de produção e o escalonamento da tecnologia são desafios para a viabilidade econômica para MMM (BERNARDO et al., 2009).

No caso do acetato de celulose, a combinação com outros polímeros e nanomateriais é interpretada como uma estratégia para mitigar os efeitos deletérios da plastificação e promover mais resistência mecânica para as condições de operação. Dentre os polímeros avaliados na literatura, é possível destacar o poli(etilenoglicol) (PEG), CDA/CTA, nanotubos de carbono, tiazol poli(imina), óxido de cério e grafeno e argila. A **Tabela 2.5** apresenta alguns exemplos de MMM à base de acetato de celulose para separação de CO<sub>2</sub> do CH<sub>4</sub>. Todos os dados correspondem a permeação de gases puros em pressões abaixo de 10 bar para a membrana puramente polimérica e MMM correspondente. Nesse caso, é possível avaliar o efeito das partículas na permeabilidade de CO<sub>2</sub> e seletividade ideal.

**Tabela 2.5** – Desempenho de MMM para separação de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Carga <sup>(1)</sup>	Branco		MMM		Referência
	$P_{CO_2}$	$\alpha_{Ideal}$	$P_{CO_2}$	$\alpha_{Ideal}$	
10% PEG2000	5,9	29	7,5	30	LI et al. (1998)
8% ZIF-62	15,8	12	84,5	35	MUBASHIR et al. (2021)
15% NH <sub>2</sub> -MIL-53 (Al)	15,3	11	52,0	29	MUBASHIR et al. (2018)
7% CeO <sub>2</sub> -GO	3,0	25	10,0	51	REGMI et al. (2021)
3% Tiazol Poli-imina	4,3	21	3000	34	AKBARZADEH et al. (2021)
5% Nanotubos de Carbono	6,0	22	28,0	68	MOGHADASSI et al. (2014)
1% Bentonita	5,3	6	6,3	11	JAMIL et al. (2020)

<sup>(1)</sup> Todos os percentuais estão em base mássica correlacionando a massa de carga com a massa total de polímero.

O primeiro ponto que deve ser ressaltado é a ausência de dados em pressões elevadas e cenários com misturas binárias. Apenas o trabalho de MUBASHIR et al. (2018) com estruturas organometálicas (MOF) submeteu a membrana a testes com mistura equimolar de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e evidenciou uma redução de 30% na seletividade. Como o experimento foi conduzido em pressões baixas, a justificativa para redução do desempenho é atribuída a competição entre as espécies de gás pela sorção e transporte difusivo ao longo da membrana. Além desse resultado, foi observado um aumento da resistência a plastificação do material para até 30 bar. Segundo MUBASHIR et al. (2021), esse fenômeno pode ser justificado pela presença de ligantes orgânicos aromáticos das partículas de MOF que possibilitam a interações  $\pi$ - $\pi$  com a matriz polimérica. Outro fator

corresponde ao aumento na permeabilidade, pois a fração de volume livre é maior na matriz mista, facilitando a difusão.

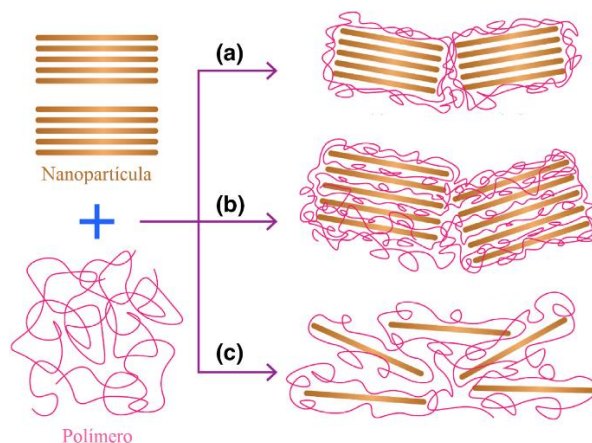
Conforme mencionado anteriormente, o objetivo de membranas de matriz mista compreende obter compósitos cujas propriedades sejam a combinação de seus componentes. Desse modo, retomando ao modelo de sorção-difusão, a adição das cargas visa interferir nos coeficientes de sorção e difusão dos gases na fase polimérica através das seguintes estratégias (SADRZADEH, MOHAMMADI, 2020):

- Aumento dos parâmetros de solubilidade, seja a partir da adição de sítios de sorção ou alterando a afinidade da membrana com os solutos;
- Aumento da fração de volume livre uma vez que as cargas interrompem o processo de empacotamento das cadeias poliméricas durante a evaporação de solvente;
- Construção de caminhos preferenciais devido a estrutura tridimensional das partículas, como observado no caso de estruturas organometálicas;
- Aumento do caminho médio percorrido pelo soluto visto que nanopartículas atuam como obstáculos físicos contra permeação.

Em todos os cenários apresentados na **Tabela 2.5**, a permeabilidade e seletividade aumentam em comparação ao polímero puro, mas esse ganho em propriedade apresenta um limite. Os percentuais exibidos representam os valores com os melhores desempenhos enquanto membranas com percentuais superiores não estavam compreendidas no planejamento experimental ou apresentam resultados inferiores.

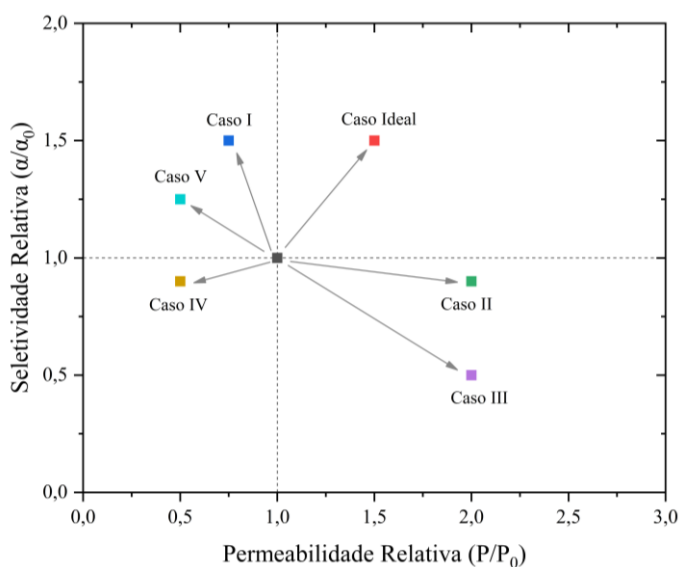
Uma questão pertinente quando o assunto é a síntese de membranas de matriz mista se refere ao grau de dispersão de partículas na fase polimérica. Nesse sentido, a morfologia esfoliada é bastante desejada, pois as partículas se encontram bem dispersas na solução polimérica precursora. No entanto, muitas nanopartículas tendem a aglomerar devido a atração eletrostática promovida pelas interações de Van der Waals, sedimentação ou migração para superfície, o que pode resultar em morfologias intercaladas ou completamente segregadas (CHUNG et al., 2007; HOEK, TARABARA, 2013). Assim, o grau de dispersão permite a caracterização morfológica de compósitos em três categorias distintas. Quando a afinidade entre os materiais é baixa, não é possível fazer uma dispersão satisfatória, resultando em tactóides, aglomerados de partículas em volta da fase polimérica. Uma condição intermediária, denomina lamelada ou intercalada, é atingida quando as lamelas estão razoavelmente afastadas devido à inserção parcial das partículas entre as cadeias poliméricas. Por fim, a morfologia ideal é atingida quando há uma fase perfeitamente dispersa de partículas em meio à matriz polimérica, atingindo o estado esfoliado. A **Figura 2.7** apresenta um esquema das morfologias comentadas.





**Figura 2.7** – Morfologia de Nanocompósitos (Adaptado: DAS et al., 2023)  
 Legenda: (a) Fases Segregadas, (b) Intercalado e (c) Esfoliado

Além disso, a morfologia da interface entre a matriz polimérica e as partículas inorgânicas dispersas é um outro fator crítico determinante para o transporte de massa nas membranas de matriz mista. Idealmente, a interface deveria permitir uma transição suave entre as fases, sem defeitos, resultando em um aumento simultâneo da permeabilidade à  $\text{CO}_2$  e seletividade. No entanto, o processo de fabricação de nanocompósitos induz estresse no material que se traduz em morfologia mais complexas e efeitos indesejados no desempenho da permeação de gás. Idealmente, a inserção de cargas tem como objetivo aumentar o desempenho, o que pode ser verificado pelo aumento da permeabilidade e seletividade da matriz mista relativa ao polímero puro, conforme ilustrado na **Figura 2.8**. No método de preparo EIPS, conforme o solvente evapora, as cadeias poliméricas necessitam relaxar na mesma escala de tempo para se acomodar a nova condição de equilíbrio. O estresse é observado no material quando a cinética de ambos os processos não é semelhante, por exemplo, se o polímero vitrificar ainda com altas concentrações de solvente.



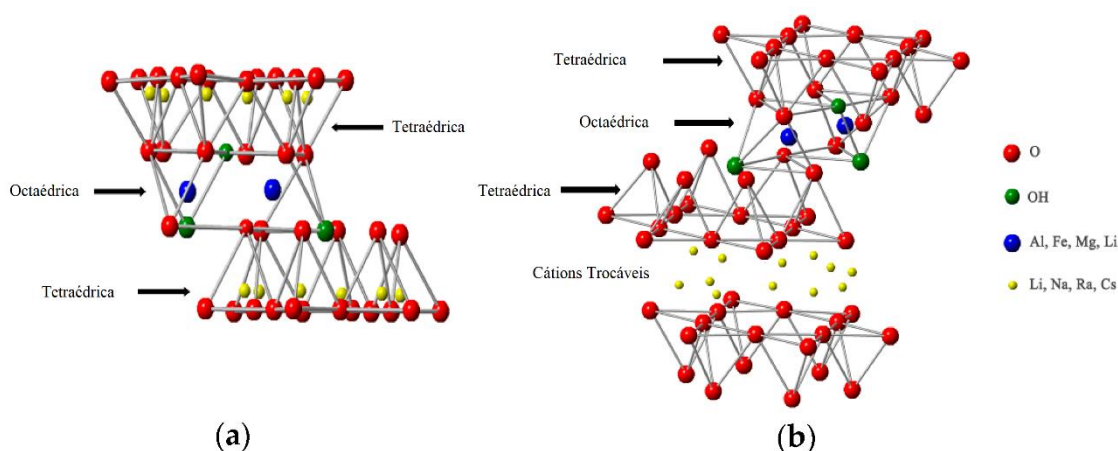
**Figura 2.8** – Correlação entre morfologia da interface e propriedades de transporte de MMM (Adaptado: MOORE, KOROS (2005).

No Caso I, é verificado uma região de cadeias poliméricas enrijecidas ou comprimidas próxima à superfície da partícula. Como as cadeias estão mais compactadas, a resistência ao transporte de massa aumenta, pois o volume livre é menor. Os casos II e III compreendem a formação de vazios ou aumento do espaço livre, pois não houve tempo suficiente para o polímero se conformar no entorno da partícula antes da vitrificação. Os casos IV e V são específicos para estruturas porosas como zeólitas em que é evidenciado o bloqueio de poros, comprometendo fenômenos de sorção (MOORE, KOROS, 2005; SADRZADEH, MOHAMMADI, 2020).

Com isso, a escolha de um sistema contendo polímero, solvente e nanocargas compatíveis é o primeiro passo para síntese de um compósito promissor, mas ainda assim são necessários alguns pontos de atenção. Mesmo em soluções estáveis, as partículas podem aglomerar e, portanto, deve-se recorrer algumas estratégias para garantir tanto um bom grau de esfoliação, quanto uma boa adesão entre os materiais. Assim, a maioria dos trabalhos com nanocompósitos recorrem ao emprego de ultrassom por sonicator de ponteira ou banho ultrassônico para quebrar e afastar as partículas enquanto utilizam o processo de organofilização para promover uma maior interação entre o polímero e as nanocargas.

#### 2.4.1. Argilas

O termo argila se refere a uma classe de materiais basicamente constituída de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{AlO}_6$  como unidades de repetição com quantidades variáveis de ferro, magnésio, metais alcalinos e alcalinos terrosos e outros cátions nos interstícios ou na própria estrutura cristalina. Uma forma de classificá-los se baseia na proporção entre suas unidades de repetição. Quando a proporção for de uma célula tetraédrica de sílica para uma célula octaédrica de alumina, encontra-se o grupo da rectorita, calunita, haloisita e crisotila. Quando a proporção for 2:1, encontra-se o grupo da esmectita, vermiculita, pirofilita e mica. A **Figura 2.9** apresenta um esquema das estruturas desses dois grandes grupos de argilomineirais (KOTAL, BHOWMICK, 2015).



**Figura 2.9** – Estrutura cristalina de argilomineirais (Adaptado: GUO et al. 2018)

Dentre essa imensa variedade de argilas, as esmectitas do tipo bentonita e montmorillonitas apresentam um futuro promissor no desenvolvimento de nanocompósitos devido ao seu arranjo bidimensional na forma de lamelas, o que a torna relativamente mais fácil de esfoliar quando comparada a outras categorias de argila. Além disso, uma propriedade bastante característica desse grupo de materiais é a capacidade de inchamento, isto é, expansão de seu volume quando em contato com água. É importante esclarecer que a bentonita é uma argila constituída majoritariamente por montmorillonitas, correspondendo a cerca de 80% de sua estrutura. Além disso, a bentonita pode se apresentar na forma sódica ou cálcica de acordo com o elemento predominante nos interstícios de sua célula unitária. De certa forma, a literatura costuma utilizar bentonita e montmorillonitas como sinônimos apesar de que, a rigor, são diferentes. (KOTAL, BHOWMICK, 2015; LUZ, LINS, 2008).

Outra vantagem que deve ser ressaltada para bentonita advém do baixo custo de extração e o crescente aumento na produção nacional desde o início do século XXI. As principais jazidas de exploração comercial brasileira de bentonita estão localizadas no Nordeste nos estados do Piauí (62%), Paraíba (21%) e Bahia (7%) e contribuíram para a produção anual de 400 mil toneladas anuais em 2019. As projeções para 2050 preveem um aumento em até duas vezes tanto na capacidade produtiva quanto na demanda pelo material (“Caderno 2. Pesquisa e Produção Mineral - Volume II”, [S.d.]; LUZ, LINS, 2008).

As principais aplicações gerais da bentonita são como agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e d’água, pelotização de minérios de ferro, aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição, descoramento de óleos vegetais, minerais e animais e impermeabilização de bacias (LUZ, LINS, 2008). No entanto, diversos estudos na área de captura de CO<sub>2</sub> tem empregado a bentonita como material base devido aos seus atrativos econômicos já mencionados e sua capacidade de adsorver alguns gases. GÓMEZ-POZUELO et al. (2019a) buscou aprimorar a capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> de alguns argilominerais da família esmectita submetendo a funcionalização com aminas como poli(etileno imina) (PEI). ATILHAN et al. (2016a) seguiu o mesmo enfoque utilizando octadecilamina. Em ambos os trabalhos a impregnação de aminas proporcionou um aumento de dois a seis vezes na capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>, além de aprimorar a seletividade.

Geralmente, as argilas são escolhidas para um determinado polímero sem regras ou métodos rigorosos de seleção, conferindo um caráter experimental no estudo de compósitos dessa natureza (KOTAL, BHOWMICK, 2015). Assim, é possível encontrar trabalhos com diversos tipos de polímeros como epóxi e nylon, por exemplo, com o objetivo de desenvolver materiais avançados com maior resistência térmica e mecânica. Na maioria dos cenários foi verificado um aumento no módulo de tensão que pode ser associado com o aumento da temperatura de transição vítrea conforme apresentado por YING et al. (2015). Observa-se uma tendência na concentração de argila empregada limitada até 5% em relação a massa de polímero, pois quantidades superiores

apresentam elevado grau de aglomerados que reduzem drasticamente as propriedades do compósito. Esse ponto limite pode ser estimado a partir de técnicas de caracterização morfológica como DRX, MEV ou TEM conforme bem ilustrados por DERDAR et al. (2022) e CHEE e JAWAID (2019). Cada técnica isolada promove indicativos da presença de tactóides e, quando avaliadas em conjunto, ratificando essa hipótese. Enquanto o MEV pode ser capaz de identificar aglomerados grosseiros na faixa de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , o TEM apresenta maior resolução e permite aferir se há fases segregadas na escala nanométrica. Por fim, o DRX mostra a presença de lamelas próximas quando há difração de luz em comprimentos de ondas característicos de argilominerais.

Nesse sentido, em muitos casos, para que a argila trabalhe em conjunto com sistemas orgânicos é requisitado uma etapa de organofilização com surfactantes como sais quaternários de amônia que atuam como promotores de esfoliação. Esta etapa é recomendada quando há uma incompatibilidade entre os componentes de um compósito na maioria dos casos devido a diferenças na polaridade dos materiais. Essa classe de surfactantes é bastante empregada devido à natureza anfifílica que promove a adesão interfacial entre a argila e o polímero (SHAMSURI, JAMIL, 2021). Geralmente, um bom grau de esfoliação é obtido por sais de longas cadeias e grupos funcionais volumosos intercalam nos espaços interlamelares da bentonita, aumentando o espaçamento entre cada lamela. Dentre os sais mais utilizados, há um destaque especial para o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS) e DMP-30 (DAS et al., 2023; ZHU et al., 2019).

Outra questão já mencionada e bastante utilizada é o emprego do ultrassom seja por banho ultrassônico ou ponteira. Esse procedimento promove não apenas a esfoliação e delaminação do plano cristalino (001), identificado em análises por DRX, mas também promove a quebra de lamelas em outros sentidos, mantendo a característica cristalina do material. Além disso, a redução do tamanho de partícula aumenta a área específica e altera o comportamento térmico do material (PÉREZ-RODRÍGUEZ, WIEWIÓRA, *et al.*, 2006).

O acetato de celulose também foi bastante explorado com argila para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ou outros materiais avançados. A **Tabela 2.6** apresenta alguns trabalhos recentes na literatura que avaliaram o desempenho do acetato de celulose puro e nanocompósitos com bentonita frente à ensaios térmicos (TGA, DSC, por exemplo), mecânicos (tração-deformação) e permeação a vapor de água e gás oxigênio. A primeira observação que pode ser feita está na composição de argila que é limitada até 5% na maioria dos casos mesmo empregando surfactantes como CTAB e agentes plastificantes como trietil citrato (TEC) para favorecer a esfoliação (DAIRI et al., 2019; FERFERA-HARRAR et al., 2014; PARK et al., 2004, WIBOWO et al., 2006). Outra questão bastante evidente é a queda de permeabilidade de vapor d'água e  $\text{O}_2$  em todos os estudos, demonstrando o efeito de barreira que a argila proporciona à permeação. De fato, na área de membranas, o emprego de nanocamadas de montmorillonitas esfoliadas em nanocompósitos tem a expectativa de aprimorar as propriedades de barreira, além

de aumentar a tortuosidade, obstruindo o caminho difusional de certos gases (STRATIGAKI et al., 2014).

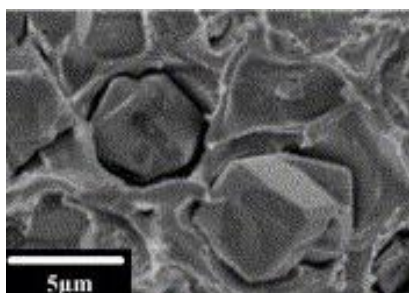
**Tabela 2.6** – Desempenho de Nanocompósitos de Acetato de Celulose e Bentonita

Argila	Surfactante	Teor	T	M	P	Referência
MMT	CTAB	3%	↑	↑	↓	SAHA et al. (2016)
Cloisite 20A	-	5%	-	-	↓	NETO e MARCONCINI (2017)
MMT	Gelatina	5%	↑	-	↓	FERFERA-HARRAR et al. (2014)
Bentonita	CTAB	7%	↑	-	-	CHERIFI et al. (2023a)
Bentonita	[NEt <sub>4</sub> ]Cl	5%	↑	↓	-	SOBAHI et al. (2020)
MMT	Gelatina	5%	↑	↑	↓	DAIRI et al. (2019)
MMT	Sal de Amônia	5%	-	↑	-	WIBOWO et al. (2006)
Cloisite 30B	CTAB	5%	↑	-	↓	RODRÍGUEZ et al. (2012)
Cloisite 30B	Sal de Amônia	5%	-	↑	-	PARK et al. (2004)

**Legenda:** ↑ = Aumento de Propriedade; ↓ = Redução de Propriedade; ↑ = Inconclusivo; - = Parâmetro não analisado; T = Ensaios Térmicos (TGA, DSC); M = Ensaios Mecânicos (Tração, Deformação); P = Ensaios de Permeação de Vapor de Água ou Oxigênio

A aplicação de argila em membranas ainda é um pouco restrita, dividindo-se entre alguns polímeros como poli(sulfona), poli(éter imida) (HASHMIFARD et al., 2011) e acetato de celulose (AC) e diferentes aplicações além da permeação de gás, como ultrafiltração (SABETI DEHKORDI et al., 2015) e separação de água e óleo (ANG et al., 2021).

Quando ZULHAIRUN et al. (2014) avaliou um sistema compósito contendo poli(sulfona) como matriz polimérica e bentonita como carga inorgânica verificou-se uma redução na seletividade ideal em 10% em contraponto ao aumento da permeabilidade do CO<sub>2</sub> de 4,97 para 18,72 Barrer quando adicionou-se 1% de argila em base mássica. Esse fenômeno pode ser justificado pela morfologia não-ideal em nanocompósitos. Conforme mencionado anteriormente, a esfoliação é um aspecto macroscópico uma vez que avalia o grau de dispersão ao longo de todo o material, porém a interface entre os materiais também deve ser levada em consideração. Nesse caso, o resultado obtido representa uma interface não-ideal do tipo II ou *sieve-in-a-cage*, verificando a formação de um espaço livre entre a matriz polimérica e a argila a partir do MEV conforme ilustrado na **Figura 2.10**.



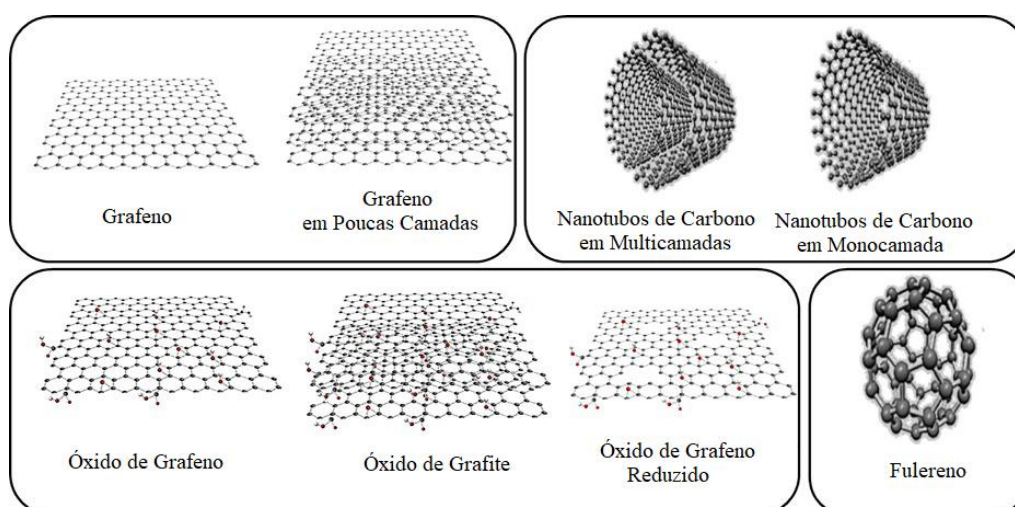
**Figura 2.10** – Morfologia de interface não-ideal do tipo II. Fonte: ZULHAIRUN et al. (2014)

No caso do acetato de celulose, é possível citar o trabalho de JAMIL et al. (2020) que avaliou a permeação de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> em membranas contendo teores de argila de 0,5 a 2% em base mássica. A melhor condição foi obtida com 1% de Bentonita com um aprimoramento na permeabilidade a CO<sub>2</sub> e seletividade em 20% e 80%, respectivamente, conforme já apresentado na **Tabela 2.5**. Acima dessas condições, não foi possível obter uma boa dispersão, identificando aglomerados na ordem de 5µm pelo MEV. Além disso, como o método de preparo consistiu na inversão de fases por banho de precipitação (NIPS), a espessura efetiva fina membrana obtida potencializa os efeitos deletérios de uma má dispersão, ocasionando caminhos preferenciais e outros mecanismos de transporte ao invés da difusão.

#### 2.4.2. Grafeno

Idealmente, o grafeno é uma monocamada bidimensional de átomos de carbonos hibridizado na forma sp<sup>2</sup> arranjados no padrão de ciclohexano. Devido as excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, tem sido considerado como uma nanocarga para aprimorar as propriedades de nanocompósitos poliméricos. Existem duas rotas de síntese do grafeno classificadas de acordo com a matéria-prima: a *bottom-up* compreendem as rotas a partir de fontes de carbono via deposição química em fase vapor (CVD) ou abertura de nanotubos de carbono, enquanto a *top-down* compreende as rotas a partir do grafite ou derivados, a partir da separação ou esfoliação do material. Essa última é a mais empregada no preparo de nanocompósitos devido a vantagens econômicas. (RANGAPPA et al., 2022).

A **Figura 2.11** apresenta a estrutura do grafeno e outras nanocargas à base de carbono. É importante ressaltar que, excetuando os óxidos, todas as outras estruturas são formas alotrópicas do carbono, o que já promove um grau de dificuldade e cautela na hora de caracterizar o material corretamente.



**Figura 2.11** – Nanocargas à base de carbono (Adaptado: RANGAPPA et al., 2022)

Assim como a argila, o grafeno está submetido aos mesmos desafios no preparo de nanocompósitos, ou seja, a estabilidade da suspensão. Nesse caso, há um agravante, pois a diferença prática entre o grafeno e o grafite é a presença de multicamadas. Assim, a qualidade do grafeno, isto é, a predominância de poucas camadas ou monocamadas é acompanhada por algumas técnicas de caracterização. Como uma monocamada ideal, o grafeno não apresenta picos cristalográficos. Além disso, há bandas de deslocamento Raman associada à presença de vacâncias e o deslocamento de outras bandas estão associadas a formação de uma estrutura com várias camadas (FERRARI et al., 2006; VADUKUMPULLY et al., 2009; XU, et al., 2015).

Um aliado na estabilidade de soluções com grafeno é o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) conforme verificado por VADUKUMPULLY et al. (2009). O autor submeteu o grafite a um tratamento ultrassônico em uma solução com ácido acético e o surfactante como estabilizante e, em seguida, manteve a mistura em refluxo. A partir da análise combinada de Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM), constatou-se que a estrutura obtida apresentava 1,3 nm de altura, correspondendo a três camadas de grafeno, evidenciando a eficácia do processo.

Atualmente, o grafeno é considerado um material com o potencial de promover avanços no campo de nanocompósitos devido à altíssima estabilidade química e térmica e resistência mecânica. No entanto, um grande desafio está na fabricação de membranas de matriz mista uma vez que apresenta baixo grau de dispersão em diversos solventes orgânicos e interação fraca com alguns polímeros (ZAHRI et al., 2016). Nesse sentido, é encontrado na literatura mais artigos empregando o óxido de grafeno no preparo de compósitos do que o grafeno isolado. No geral, a maioria dos trabalhos avaliam o ganho de propriedade mecânica e térmica para validar aplicação do grafeno como nanocargas para fabricação de embalagens ou liberação controlada de fármacos (GOPIRAMAN et al., 2013; LIU et al., 2014; PRAKASH et al., 2021)

Na área de membranas à base de acetato de celulose, o grafeno é convertido em óxido de grafeno para aplicação majoritariamente em processos de dessalinização conforme apresentado na **Tabela 2.7**. É interessante verificar que a mesma questão de trade-off postulada para permeação de gás (PG) pode se estender para membranas de osmose inversa (OI). De fato, morfologicamente, ambas são semelhantes e, portanto, podem ser descritas pelo menos mecanismo de transporte. Assim, quando se aumenta o fluxo de permeado (ou permeabilidade) a tendência mais intuitiva é observar a queda na rejeição (ou seletividade) e vice-versa. Outro ponto que deve ser ressaltado é a concentração de óxido de grafeno necessária para que haja influência nas propriedades do material. Enquanto na argila os trabalhos estavam numa faixa de 1 a 7%, o óxido de grafeno está contido na faixa abaixo de 1%, excetuando-se um único caso de permeação de gás apresentado por REGMI et al. (2021), que empregou 7% em base mássica.

**Tabela 2.7** – Desempenho de Membranas com Óxido de Grafeno

Aplicação	Material	Teor	M	$\theta$	Jp	R/ $\alpha$	Referência
NF	GO	0,01%	-	↓	↑	↓	SHAMS et al. (2019)
OI	GO	0,005%	-	↓	↑	↓	SHI et al. (2017)
OI	GO	0,4%	↑	↓	↓	↓	AHMED et al. (2021)
NF	GO	1%	↑	↓	↓	↑	GHASEMINEZHAD et al. (2019)
OI	GO	0,15%	-	-	↑	-	WANG et al. (2016)
PG	CeO <sub>2</sub> /GO	7%	↑	-	↑	↑	REGMI et al. (2021)

**Legenda:** ↑ = Aumento de Propriedade; ↓ = Redução de Propriedade; ↓ = Inconclusivo; - = Parâmetro não analisado; M = Ensaio Mecânico;  $\theta$  = Ângulo de Contato; Jp = Fluxo de Permeado; R/ $\alpha$  = Rejeição ou Seletividade

Em permeação de gás, YANG et al. (2020) inseriu grafeno dopado com nitrogênio em poli(imida) para separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Um fato surpreendente nessa pesquisa é a concentração de grafeno na superfície do filme polimérico denso em concentrações abaixo de 0,10% em base mássica. Apesar disso, o desempenho em permeabilidade a CO<sub>2</sub> caiu cerca de 15% em contraste com a seletividade que aumentou em 45%. Essa tendência pode ser atribuída ao aumento da tortuosidade na superfície do filme, reduzido a difusão de moléculas maiores (N<sub>2</sub>) em comparação com CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos por PINTO et al. (2013) também corroboram com a hipótese do efeito de barreira do grafeno. Novamente, com a meta de produzir embalagens biodegradáveis, óxido de grafeno e nanoplaquetas de grafeno foram inseridas numa matriz de poli(ácido láctico) (PLA). Os ensaios de permeação apresentaram uma redução entre 60% e 70% na permeabilidade e um incremento na seletividade em 60% em ambos os materiais. O maior ganho de resistência mecânica e aumento na temperatura de transição vítrea foram obtidos com 0,4% de grafeno e óxido de grafeno. Uma coincidência constatada nesse trabalho está no fato de que mesmo sendo as duas nanocargas distintas, tanto na morfologia quanto na química de superfície, conforme apresentado na **Figura 2.11**, alcançaram desempenhos mecânicos, térmicos e de transporte semelhantes.

Existem outros estudos que avaliam sistemas de óxido de grafeno ou grafeno com outros polímeros como poli(dimetil siloxano) (PDMS), poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(butileno tereftalato), mas os exemplos ainda são poucos. Em resumo, membranas de matriz mista contendo grafeno e seus derivados têm demonstrado bons desempenhos quanto seletividade e permeabilidade na separação de gás, além de promover uma redução no efeito da plastificação. No entanto, é preciso desenvolver rotas tecnológicas mais econômicas e com uma qualidade melhor para o material, isto é, ausência de defeitos estruturais (YOO et al., 2017).



## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta todas as condições de preparo das membranas desenvolvidas na tese, apresentado os equipamentos e procedimentos envolvidos. As técnicas de caracterizações são explicitadas com os parâmetros e equipamentos descritos brevemente. Todas as equações e modelos considerados para os cálculos também são discutidos nessa seção.

### 3.1. Materiais Empregados

Os componentes dos sistemas poliméricos avaliados no decorrer dessa tese são apresentados na **Tabela 3.1**. Esses insumos foram selecionados devido ao desempenho já bastante discutido na literatura.

As membranas densas de matriz mista foram sintetizadas a partir do polímero base de acetato de celulose, com teor de acetilação de 39,7% fornecidos na forma de flocos pela Cerdia Brasil Ltda. O polímero foi submetido a secagem prévia em estufa a 60°C por, no mínimo, um dia para remoção de qualquer umidade residual. A **Tabela 3.1** resume todas as condições de preparo abordadas nessa dissertação.

**Tabela 3.1** – Membranas de matriz mista utilizadas na dissertação

ID <sup>(1)</sup>	Tipo de Carga	Solvente	Teor da Carga <sup>(2)</sup>
AT0%	-	AT	0%
AT1%	Grafeno	AT	1%
AT5%	Grafeno	AT	5%
NMP0%	-	NMP	0%
NMP1%	Grafeno	NMP	1%
NMP5%	Grafeno	NMP	5%
NT1%	Montmorilonita natural	AT	1%
NT5%	Montmorilonita natural	AT	5%
AV1%	Montmorilonita ativada	AT	1%
AV5%	Montmorilonita ativada	AT	5%

<sup>(1)</sup> Identificação da solução polimérica a partir do solvente (no caso das membranas com grafeno) ou tipo de carga (no caso das membranas com montmorilonita).

<sup>(2)</sup> Teor de Grafeno ou montmorilonita empregado na matriz polimérica

Os solventes empregados para o preparo das soluções poliméricos foram a acetona (AT) e N-metil-2-pirrolidona (NMP), bastante empregados na síntese de membranas de acetato de celulose por evaporação de solvente e imersão precipitação (LEE et al., 2018, RAZA, ASKARI, et al., 2021, SHI, LI, et al., 2017). Ambos foram obtidos da Isifar Indústria e Comércio de Produtos Químicos, possuindo grau de pureza analítico e foram utilizados sem tratamento prévio.

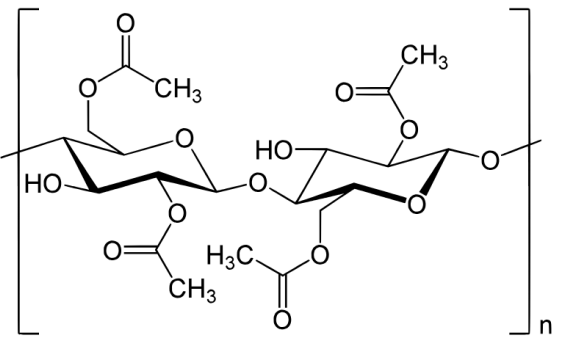
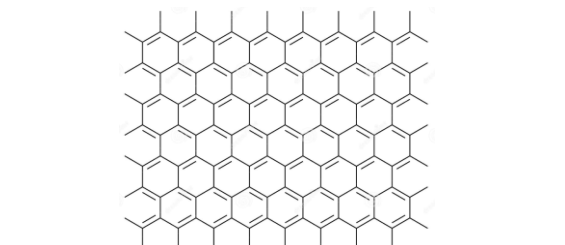
O grafeno utilizado no preparo das membranas de matriz mista é uma mistura contendo grafeno de poucas camadas (do inglês, *few-layer graphene* – FLG) e nanoplacas de grafeno (do inglês, *graphene nanoplatelets* – GNP) dispersos numa solução com água e um surfactante utilizado para evitar a aglomeração das partículas. Esta solução de grafeno foi fornecida pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) da UFMG. Como a água é um não-solvente para o polímero, adicioná-la ao sistema, mesmo que em baixas concentrações poderia induzir a formação de poros. Nesse sentido, optou-se pela remoção total do solvente submetendo a solução de grafeno a secagem em estufa a 60 °C por, no mínimo, um dia.

A outra carga utilizada no trabalho é representada por dois tipos de argila da classe bentonita: a montmorilonita natural e ativada. Ambas foram fornecidas pela empresa Bentonisa do Nordeste S/A. A principal diferença entre as amostras segundo o próprio fornecedor está no teor de sódio (Na<sup>+</sup>) na estrutura da montmorilonita, que é superior na amostra ativada. De forma a facilitar a dispersão desse material na matriz polimérica, utilizou-se as frações com diâmetro de partícula abaixo de 25 µm (500#) a partir da classificação em peneiras por agitador eletromagnético da marca Bertel em seis ciclos de 30min na potência de vibração máxima.

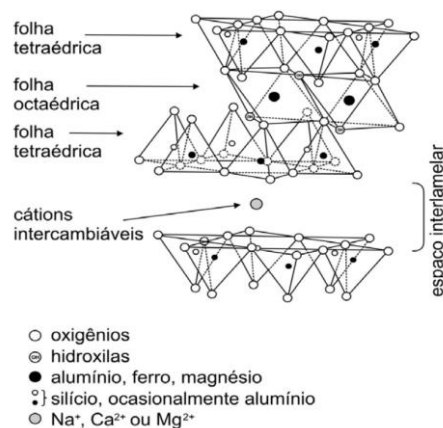
As fórmulas estruturais de todos os componentes citados são apresentados na

**Tabela 3.2.**

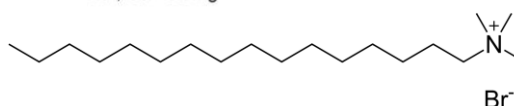
**Tabela 3.2** – Fórmulas estruturais dos componentes utilizados nas soluções poliméricas

Nome do Componente	Fórmula Estrutural
Diacetato de Celulose	
Grafeno	

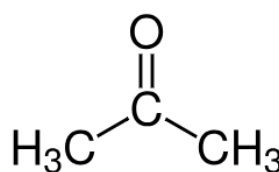
Montmorilonita



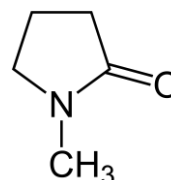
Brometo de Centrilmônio



Acetona



N-metil-2-pirrolidona



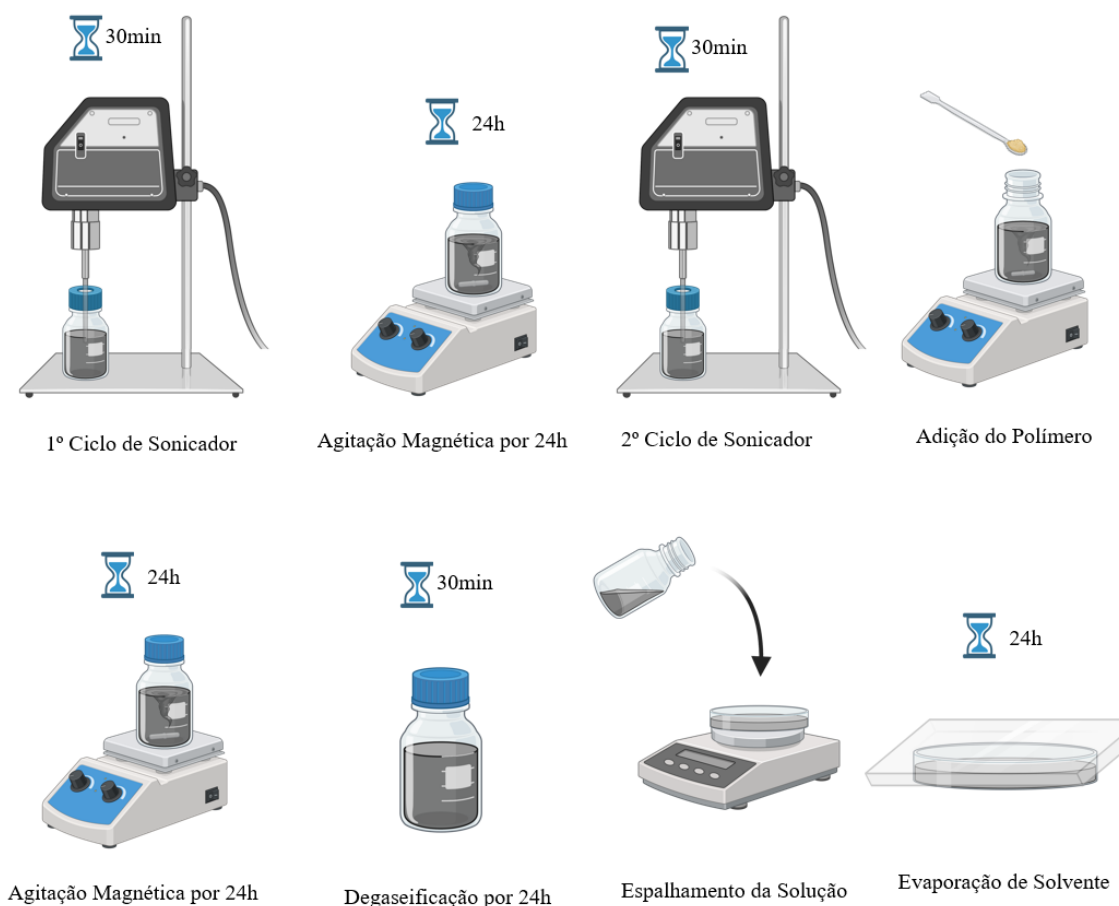
### 3.2. Preparo das Soluções Poliméricas

As soluções foram preparadas conforme o método de evaporação do solvente, no qual a solução precursora é vertida sob uma placa de teflon, previamente lavada com água, seca e livre de material aderido. Neste caso, a solução polimérica deve ser homogênea em qualquer composição para que a separação de fases não ocorra, o que poderia favorecer a formação de uma membrana porosa.

Assim, para as membranas de controle, preparou-se em um frasco Schot de 100 mL uma solução contendo 10% de acetato de celulose e 90% do solvente de interesse (Acetona ou NMP). Em um primeiro momento, verteu-se o solvente ao frasco e iniciou-se a agitação a partir de uma placa magnética. O polímero foi adicionado ao frasco e a agitação foi mantida por um dia para garantir a solubilização completa do polímero. Por fim, retirou-se a agitação, deixando a solução em repouso por meia hora para remoção de bolhas antes verter cerca de 9g da solução em placa de teflon. A evaporação do solvente foi conduzida a temperatura ambiente no caso da acetona e a temperatura de 60 °C na estufa no caso do NMP. As membranas de matriz mista obedeceram a esse mesmo procedimento de evaporação conforme o solvente empregado.

Para as membranas de matriz mista, adicionou-se todo o solvente, carga (grafeno ou montmorillonitas) e surfactante (CTAB), encaminhando a solução para dois ciclos de tratamento

ultrassônico em sonificador de ponteira da marca Ultronique modelo T5 (20kHz e 850W) por 30min a potência de 70%, intercalados por um dia de agitação mecânica por placa magnética. Em seguida, o polímero foi adicionado gradativamente a solução, que foi mantida sob agitação mecânica por mais um dia. Por fim, seguiu-se o procedimento análogo as membranas de controle. O emprego ultrassom é uma estratégia bastante difundida para dispersão mecânica de carga e síntese de compósitos contendo grafeno ou argila (CHERIFI et al., 2023; GOPIRAMAN et al., 2013). O procedimento de preparo da membrana densa é ilustrado na **Figura 3.1**.



**Figura 3.1** – Procedimento de Síntese de Membranas Densas

### 3.3. Caracterizações Morfológicas

#### 3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica foi empregada para avaliar de forma qualitativa a morfologia das cargas isoladas e membranas. O preparo das amostras para o MEV compreende a fratura criogênica do material a partir da imersão da membrana em um banho de nitrogênio líquido de modo a facilitar a fratura e evitar a deformação do material, proporcionando um corte limpo e sem defeitos.

Todas as membranas planas foram observadas nas seguintes regiões: a seção transversal (ST) e a superfície superior (SS). A análise foi realizada no Núcleo Multiusuário de Microscopia

do Programa de Engenharia de Materiais e Metalurgia (Coppe/UFRJ). O equipamento utilizado foi o TESCAN Vega 3, conforme a **Figura 3.2**, nas configurações de magnificação em 20 kx e voltagem de 20 kV.



**Figura 3.2** – Equipamento de MEV

### 3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi empregada para avaliar de forma qualitativa o grau de dispersão do grafeno na matriz de acetato de celulose, caracterizando a membrana conforme a morfologia do compósito: aglomerados, lamelados ou esfoliado.

As amostras não foram submetidas a nenhum preparo prévio, exceto a separação de corpos de prova nas dimensões 2,0 x 2,0 cm para acondicioná-los no prato do equipamento. As análises de Difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da Rigaku modelo Ultima IV, conforme **Figura 3.3**, utilizando tubo de Cu com radiação de 1,54 Å, foco normal (2 kW), filtro de Ni, goniômetro universal de geometria  $\theta - \theta$  com raio de 185 cm, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) crescentes, de 5° até 80° com passos de 0,02° e acumulação de 10°/min. As análises foram feitas no Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LACES/IQ/UFRJ).



**Figura 3.3** – Equipamento de DRX

Quando necessário, o comportamento dos planos cristalográficos foram avaliados através da Lei de Bragg.

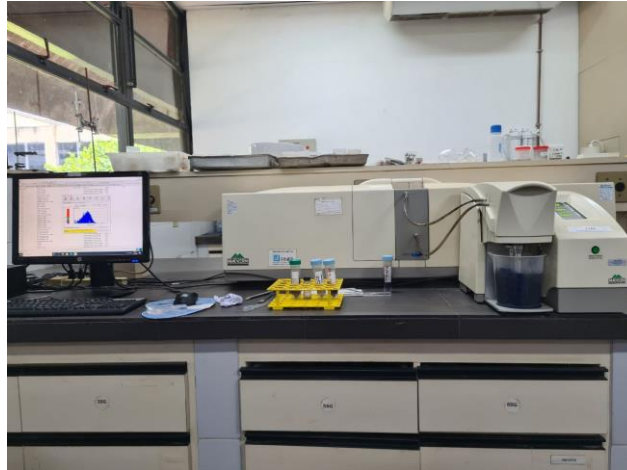
### 3.3.3. Distribuição de Tamanho de Partícula

Esta técnica foi empregada para avaliar a distribuição de tamanho das partículas de todas as cargas antes da inserção na matriz polimérica. Dessa forma, é possível indicar se as partículas estão numa escala nanométrica ou micrométrica, além do efeito combinado do solvente e surfactante em manter a dispersão de grafeno estável.

O grafeno seco em estufa foi disperso em três solventes diferentes, Água ( $H_2O$ ), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e Acetona (AT), com uma concentração mássica de aproximadamente 0,5% e submetidos a um ciclo de sonificador de ponteira ultrassônico da marca Ultronique modelo T5 (20kHz e 850W) por 30min a potência de 70%. Por outro lado, as amostras de montmorilonita foram adicionadas diretamente ao equipamento sem nenhum tratamento prévio.

A leitura foi realizada no MELVERN Hydro 2000 SM a 2000 rpm com emprego do ultrassom integrado ao equipamento a potência 14 por dois minutos. Adicionou-se cerca de 10 a 20 mL da solução de grafeno ou alguns microgramas de grafeno seco (pó) ou montmorilonitas em um bécher com 800mL de água e iniciou-se as medições conforme o procedimento mencionado.

As análises foram feitas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Uma fotografia do equipamento é apresentada na **Figura 3.4**



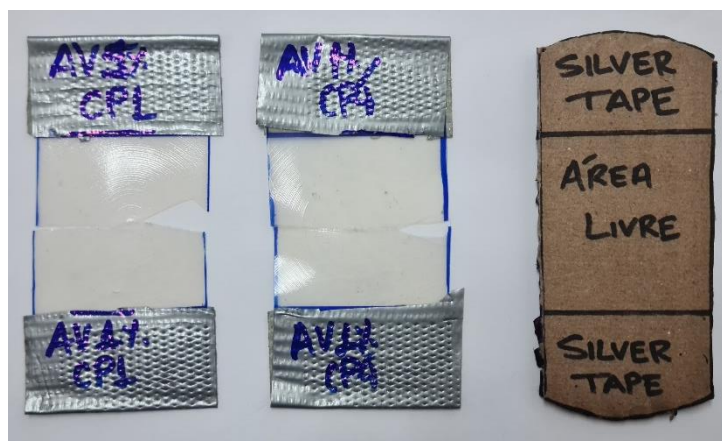
**Figura 3.4** – MALVERN Hydro 2000 SM

### 3.4. Caracterizações Mecânicas

#### 3.4.1. Teste de Tração Direta

Em conformidade com um dos objetivos do trabalho, o teste de tração direta foi selecionado para avaliar a influência da inserção do grafeno ou montmorilonita na matriz polimérica quanto à resistência mecânica do compósito resultante. Assim, todas as membranas foram submetidas ao teste de tração direta para elaboração da curva de tensão x deformação conforme apresentado por LIU et al. (2014) e REGMI et al. (2021).

O preparo das amostras consistiu no corte em corpos de prova com área livre de 4,5 cm x 5,0 cm entre as garras que fixam o material ao equipamento. Além disso, a parte do material que será presa ao equipamento foi envolvida com *silver tape* conforme a **Figura 3.5**. Esse procedimento fez-se necessário devido a espessura pequena do material (aproximadamente 100 $\mu$ m), que, caso fosse fixado ao equipamento sem a proteção poderia ocasionar uma ruptura no ponto de contato. Os ensaios de tração foram feitos com no mínimo cinco réplicas para cada condições experimental.



**Figura 3.5** – Corpos de prova dos ensaios de tração

O equipamento utilizado foi um Shimadzu modelo Autograph AG-X 100 kN do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Materiais e Tecnologias de Baixo Impacto Ambiental na Construção Sustentável (NUMATS/Coppe/UFRJ) conforme apresentado na **Figura 3.6**.



**Figura 3.6** – Equipamento de Teste de Tração Direta

### 3.5. Caracterizações Térmicas

#### 3.5.1. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Há algumas técnicas que podem ser empregadas para avaliação das propriedades térmicas de compósitos, tais como temperatura de transição vítrea e transições de fase de ordem superior. A primeira técnica empregada é a análise dinâmico mecânica que consiste em submeter um pequeno corpo de prova a uma taxa de aquecimento previamente definida enquanto é aplicada uma força senoidal (LORANDI et al., 2016).

O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer DMA 8000 do Laboratório de Acústica e Vibrações (LAVI/Coppe/UFRJ) segundo a geometria de tensão retangular e a tensão aplicada configurada pelo método de autotensão sob frequência de 1Hz e amplitude de 50 $\mu$ m. Cada corpo de prova apresentava uma largura de 70mm por um comprimento livre (entre as garras de fixação) de 10 mm. A rampa de aquecimento obedeceu às seguintes etapas:

- Rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 100°C numa taxa de 10°C/min;
- Isotherma a 100°C por cinco minutos;
- Rampa de Aquecimento de 100°C até 230°C numa taxa de 5°C/min.





**Figura 3.7** – Equipamento de DMA

### 3.6. Caracterizações Químicas

#### 3.6.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Forrier (FTIR-ATR)

As análises foram realizadas no equipamento da Thermo Scientific modelo Nicolet iS5 do Laboratório de Apoio Instrumental 1 (LAPIN1/IMA/UFRJ). As condições usadas foram: 50 scans e Resolução 4. Espectros obtidos em ATR entre 4000 e 525  $\text{cm}^{-1}$ . No caso do grafeno e argilas, os seus respectivos espectrogramas foram comparados com a base de dados espectrais da



**Figura 3.8** – Equipamento de FTIR-ATR

#### 3.6.2. Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos em um equipamento da Thermo Scientific modelo RAMAN DXR3, operando com laser em 532 nm, com potência variando de 0,5 mW até 6,0 mW, dependendo da amostra analisada. Um espaço de 150 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  de deslocamento RAMAN foi varrido com 100 exposições de 0,5 segundo cada, usando uma abertura *pinhole* de 50  $\mu\text{m}$ . As análises foram feitas no Laboratório de Apoio Instrumental 3 (LAPIN3/IMA/UFRJ).



**Figura 3.9** – Equipamento de RAMAN

### 3.6.3. Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT)

A técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) foi utilizada para avaliar a morfologia das amostras a partir dos tempos de relaxação transversal ( $T_{2*}$ ) e os percentuais de cada fração da matriz polimérica. O equipamento utilizado para essa análise foi da Oxford Instruments modelo MARAN Ultra 0,54 T (23,4 MHz para o  $^1\text{H}$ ) disponível no Laboratório de Serviços em Relaxometria (LSR/IMA/UFRJ). As condições experimentais foram  $30\pm 2^\circ\text{C}$  com sequência de pulsos promovida por Magic Sandwich Echo (MSE-FID) durante  $7,5\ \mu\text{s}$ .

De forma simples, quanto menor o valor do tempo de relaxação transversal ( $T_{2*}$ ), mais rígida (ou menos móvel) é a respectiva fração da matriz polimérica. Os sinais de decaimento foram decompostos de acordo com o modelo matemático (CUCINELLI NETO, DA ROCHA RODRIGUES, et al., 2018):

$$A(t) = F_r \exp\left[\left(\frac{-t}{T_{2*}^r}\right)^2\right] \cdot \left(\frac{\sin(at)}{at}\right) + F_{sr} \exp\left[\left(\frac{-t}{T_{2*}^{sr}}\right)^2\right] + F_m \exp\left[\left(\frac{-t}{T_{2*}^m}\right)\right] + k$$

**Equação 3.1** – Modelo matemático correlacionando o decaimento do sinal de RMN com o tempo de relaxação (CUCINELLI NETO, DA ROCHA RODRIGUES, et al., 2018)

Em que

$F_r$ ,  $F_{sr}$  e  $F_m$  representam a amplitude (ou percentual) de cada fração da amostra, denomina de, respectivamente de rígida, semirrígida e móvel;

$T_{2*}$  é tempo de relaxação transversal de cada fração [ $\mu\text{s}$ ];

$a$  é um parâmetro de ajuste específico para regiões rígidas;

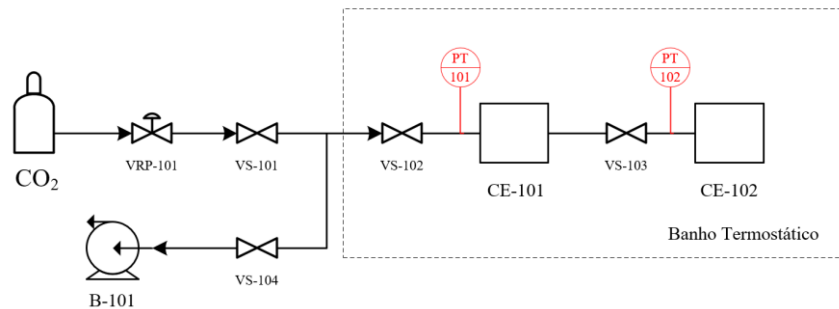
$K$  é a linha base do sinal de relaxação.

### 3.7. Testes de Desempenho

#### 3.7.1. Teste de Sorção

Para o teste de sorção, as membranas foram cortadas em tiras e adicionou-se cerca de 300mg de amostra no interior da célula de sorção (CE-102). Antes de iniciar o teste, todo o sistema foi submerso em um banho termostático e a pressão interna foi evacuada por ação da bomba a vácuo B-101.

Para iniciar o procedimento experimental, ajustou-se a pressão do teste por intermédio da válvula VRP-101 e leitura do transdutor de pressão PT-101. Com a pressão devidamente ajustada, abre-se a válvula VS-103 e, logo em seguida, fechando-a. Desse modo, o processo de sorção de gás é iniciado e o decaimento da pressão da célula contendo a amostra é acompanhado pelo transdutor PT-102 e comparado com a célula de controle (CE-101).



**Figura 3.10** – Fluxograma do sistema de sorção



**Figura 3.11** – Fotografia do sistema de sorção

As pressões avaliadas no experimento foram de 5 e 30 bar para verificar o efeito da pressão de CO<sub>2</sub> no coeficiente de sorção enquanto a temperatura experimental foi mantida a 30 °C.

O método selecionado para determinação dos coeficientes de sorção é denominado de “método manométrico” em que o decaimento de pressão é acompanhado pela leitura da pressão em dois transdutores: o primeiro afere a pressão na câmara de controle enquanto o segundo afere na câmara contendo a amostra. A diferença de pressão entre os transdutores corresponde a massa de gás absorvida pelo material e permite o cálculo do coeficiente de sorção pela **Equação 3.2**.

$$S = \frac{V_{gás (CNTP)}}{V_{pol} * p} = * \left( \frac{\Delta p * V_{sist} * T_{CNTP}}{T * p_{CNTP}} \right) * \left( \frac{\rho_{pol}}{m_{amostra}} \right) * \frac{1}{p}$$

**Equação 3.2** – Cálculo do coeficiente de solubilidade

Em que

S é o coeficiente de solubilidade do gás no polímero

$V_{gás (CNTP)}$  é o volume do gás dissolvido no polímero nas CTNP [cm<sup>3</sup>]

$V_{pol}$  é o volume de amostra de polímero [cm<sup>3</sup>]

$V_{sist}$  é o volume da câmara de sorção [cm<sup>3</sup>]

$\Delta p$  é a diferença entre a pressão inicial ( $p_0$ ) e final de equilíbrio ( $p$ ) [bar]

$\rho$  é a densidade da membrana [g/cm<sup>3</sup>]

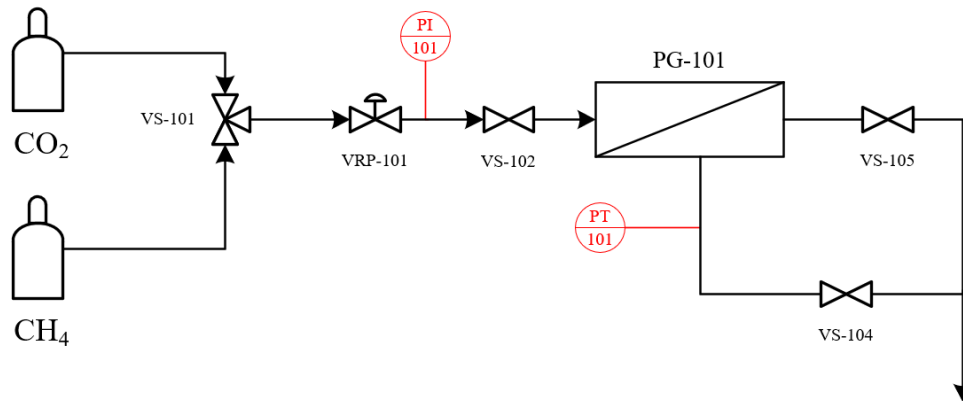
$m_{amostra}$  é a massa de amostra da membrana [g]

Para fins de comparação dos resultados em pressões diferentes, os coeficientes de sorção serão explicitados na forma de  $mg_{gás}/g_{membrana} \cdot bar$

### 3.7.2. Teste de Permeação

As membranas planas foram caracterizadas por teste de permeação com CO<sub>2</sub> (99,99% de pureza) e CH<sub>4</sub> (99,995% de pureza) puros. Todos os gases foram fornecidos pela Éden Gases Ltda. Esta análise objetiva a determinação de parâmetros de transporte como permeabilidade e seletividade nas condições ideais (quando aplicado gás puro) e real (quando aplicado mistura binária).

Os testes de permeação foram conduzidos em dois sistemas disponíveis no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/Coppe/UFRJ). O primeiro sistema dispõe do fluxograma de processo e fotografias conforme as figuras e foi utilizado para teste de gás puro a 5 e 10 bar para validação dos dados obtidos em comparação com os disponíveis na literatura. O gás de teste é selecionado a partir do alinhamento da válvula VS-101 e o ajuste de pressão aferido por ação da válvula reguladora de pressão VRP-101 e verificado pelo manômetro PI-101.



**Figura 3.12** – Fluxograma do sistema de permeação a baixas pressões



**Figura 3.13** – Fotografia do sistema de permeação a baixas pressões

O segundo sistema de permeação foi reservado para testes com pressões superiores a 10 bar. Nesse sistema, o gás de teste é selecionado a partir do alinhamento da válvula VS-101 e o ajuste de pressão aferido por ação da válvula reguladora de pressão VRP-101 e verificado pelo manômetro PI-101.



$dp_{\text{sis}}/dt$  é o acúmulo de pressão na câmara de permeado [cmHg/s].

Esta equação é válida quando o processo de permeação está em regime estacionário e admite-se que gás no lado do permeado apresenta comportamento ideal. Além disso, para que a força motriz, neste caso a pressão parcial, possa ser admitida como constante, a pressão do permeado deve ser mantida muito menor que a pressão da alimentação. Na prática, a pressão na câmara do permeado não excedeu valores superiores a 0,5 bar. A aquisição da pressão do transdutor foi obtida por meio do *software* LogChart da empresa Novus.

O cálculo da seletividade prosseguiu procedimentos diferentes conforme a operação em gás puro ou mistura binária. No caso de gás puro, é definida a seletividade ideal como razão entre a permeabilidade do gás mais permeável ( $\text{CO}_2$ ) e o menos permeável ( $\text{CH}_4$ ), apresentada na **Equação 3.4**.

$$\alpha_{\text{ideal}} = \frac{\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{l}\right)_{\text{CO}_2}}{\left(\frac{P_{\text{CH}_4}}{l}\right)_{\text{CH}_4}}$$

**Equação 3.4** – Cálculo da Seletividade Ideal

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

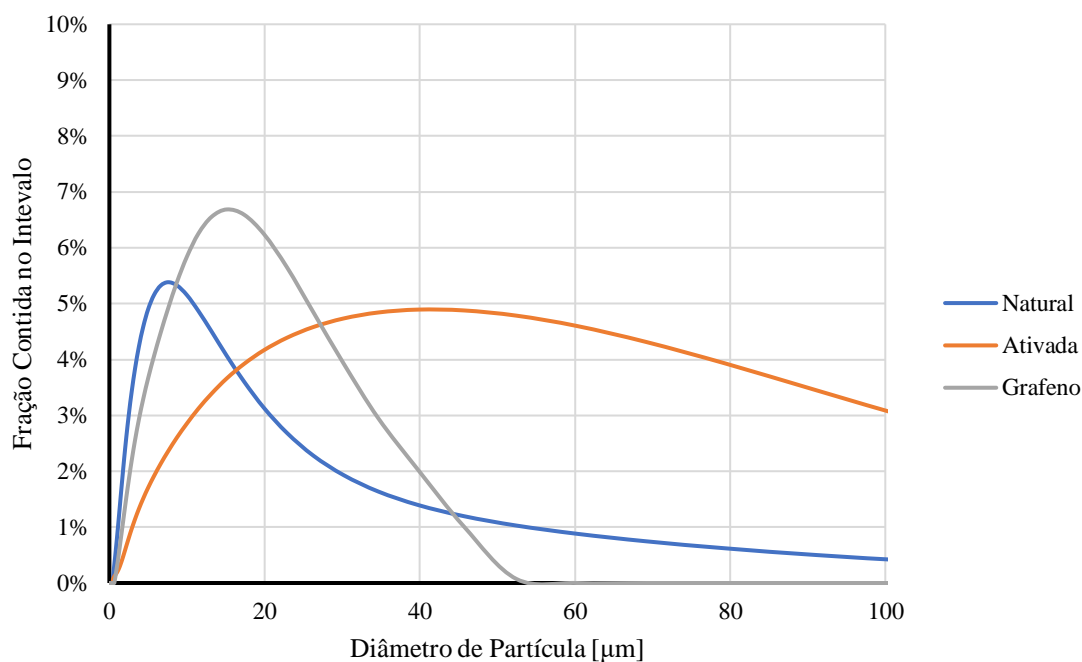
Este capítulo apresenta os resultados obtidos a partir das análises morfológicas, químicas e físicas avaliando a influência de cada carga na matriz polimérica. A ideia central desse capítulo é discutir os resultados e compreender as relações entre os efeitos da argila ou grafeno e as propriedades das membranas de matriz mista, principalmente sua influência no desempenho da membrana quanto a permeabilidade, seletividade e resistência a plastificação. As variáveis de estudo compreendem o teor das cargas – 0%, 1% e 5% – e o efeito do solvente no caso específico do grafeno.

### 4.1. Caracterização das Partículas

As cargas abordadas nessa dissertação foram previamente caracterizadas quanto ao tamanho de partículas, MEV e técnicas espectroscópicas adequadas (FTIR-ATR e RAMAN).

#### 4.1.1. Distribuição de Tamanho de Partícula

O gráfico apresentado na **Figura 3.1** descreve a distribuição de tamanho de partículas (DTP) para os três materiais avaliados: argila natural, argila ativada e grafeno.



**Figura 4.1** – Distribuição de Tamanho de Partícula das Cargas

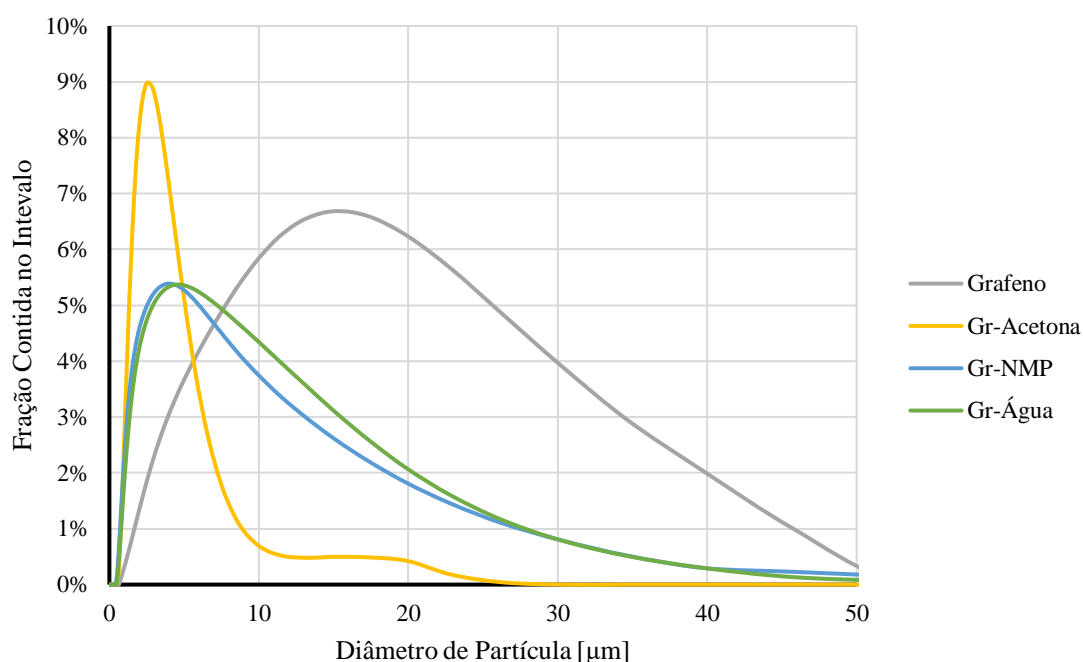
Nesta etapa, os pós secos em estufa por 24h a 60 °C foram levados diretamente ao equipamento sem dispersão prévia no sonicador de ponteira para obter os valores brutos de cada amostra conforme foram recebidas. As montmorilonitas foram fornecidas em pó pelo fabricante e, assim, o resultado obtido é mais próximo da distribuição real. Por outro lado, o grafeno foi



fornecido em uma dispersão com água com o surfactante e é provável que o processo de secagem possa ter aglomerado as partículas. Dessa forma, o resultado obtido para o grafeno pode estar superestimando o tamanho real das partículas.

Pela análise da DTP das cargas apresentada no gráfico da **Figura 4.1** é possível constatar que os perfis das curvas de distribuição são bastante distintos entre si. A montmorilonita ativada é facilmente identificada como a amostra que apresenta o maior grau de dispersão. Por outro lado, a argila natural é constituída majoritariamente de partículas que não excedem o diâmetro de 30  $\mu\text{m}$ , mas contém frações com tamanho mais elevados. Por fim, o grafeno é o material com menor grau de dispersão visto que a totalidade está contida no intervalo de 0 a 50  $\mu\text{m}$ .

O efeito do solvente utilizado para dispersar as partículas de grafeno e o emprego do sonicador de ponteira na dispersão das amostras pode ser observado na **Figura 4.2**. Para isso, o grafeno foi disperso em três solventes distintos – acetona (AT), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e água – e submetidos a meia hora de tratamento ultrassônico. NMP e Água são solventes bastante polares e a DTP apresenta um grau mais elevado de dispersão no diâmetro das partículas, quando comparados à acetona que mostra uma distribuição mais estreita de tamanho de partículas, concentrada no intervalo de 0 a 10  $\mu\text{m}$ . Na **Figura 4.2** também pode ser observado a efetividade do ultrassom na dispersão do grafeno a partir da redução global do diâmetro das partículas e estreitamento da dispersão. Alguns autores procuraram relacionar a estabilidade de dispersões com os parâmetros de solubilidade de Hansen e atribuem uma boa eficiência na dispersão a solventes a valores não nulos dos parâmetros correspondentes a contribuição polar e de ligação de hidrogênio. (HERNANDEZ, LOTYA, *et al.*, 2010).



**Figura 4.2** – Efeito do Solvente e do Ultrassom na Dispersão do Grafeno

O tamanho das partículas pode ser relacionado com o grau de dificuldade no processamento e na eficácia do preparo de compósitos. Partículas grande podem ser fragmentadas em frações próximas ou inferiores a 1µm, mas exigem parâmetros mais intensivos durante tratamento ultrassônico, como tempo, frequência e potência do equipamento. Assim, após a elaboração da distribuição de tamanho das amostras brutas de montmorilonita, verificou-se a necessidade de classificá-las em um sistema de peneiras e selecionar as frações inferiores a 25 µm para o preparo das membranas.

Alguns diâmetros importantes das curvas de distribuição de frequência são resumidos na **Tabela 4.1**. No mínimo, 10% de todas as amostras são constituídas por partículas cujo diâmetro é inferior a 5 µm. Por outro lado, as distribuições apresentam perfis bastante distintos para o  $\Phi_{50\%}$  e o  $\Phi_{90\%}$  de modo que a dispersão em solventes polares mantém as amostras de grafeno com diâmetros inferiores a 5 e 14 µm, respectivamente enquanto a montmorilonita ativa apresenta uma fração expressiva de partículas com diâmetros acima de 90 µm.

**Tabela 4.1** – Valores Notáveis da DTP

Amostra	Disposição	$\Phi_{10\%}^{(1)}$	$\Phi_{50\%}^{(1)}$	$\Phi_{90\%}^{(1)}$
Argila Natural	Pó Bruto	1,87 µm	7,06 µm	29,46 µm
Argila Ativada	Pó Bruto	4,75 µm	26,46 µm	90,34 µm
Grafeno	Pó Bruto	2,87 µm	10,65 µm	26,28 µm
Grafeno	Dispersão em Acetona	1,16 µm	2,47 µm	5,47 µm
Grafeno	Dispersão em NMP	1,17 µm	3,84 µm	14,01 µm
Grafeno	Dispersão em Água	1,31 µm	4,34 µm	14,79 µm

<sup>(1)</sup> Os subscritos 10%, 50%, 90% correlacionam o maior diâmetro partícula em micrômetros (µm) contido na fração da amostra em questão.

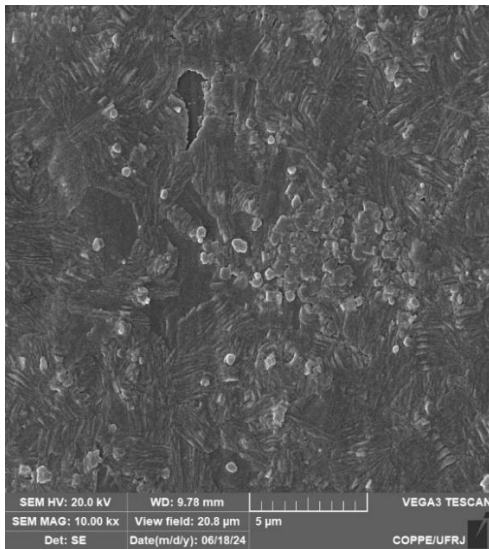
#### 4.1.2. MEV

As fotomicrografias da **Figura 4.3** apresentam as amostras de bentonita natural, bentonita ativada e grafeno em dois níveis de ampliação – 10.000 (a esquerda) e 50.000 (a direita). O emprego dessa técnica de microscopia é justificado ao passo que promove uma melhor caracterização da forma, dimensões e arranjo físico das amostras em análise, antes e após a inserção na matriz polimérica, permitindo diferenciá-las.

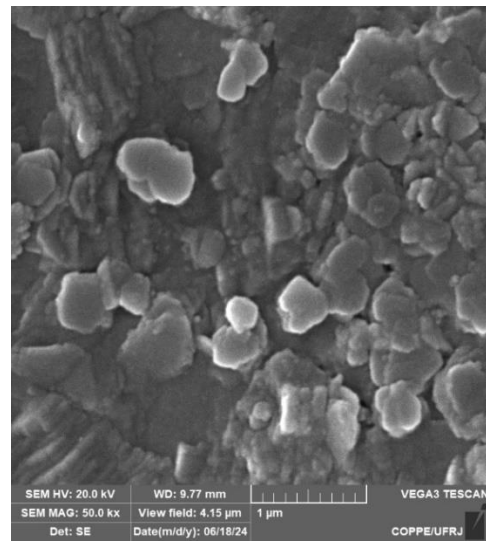
No caso das argilas, ambas as amostras apresentam uma estrutura bidimensional na forma de discos ou lamelas com uma distribuição de tamanho na ordem de 1 a 5 µm. Estes valores estão de acordo com a distribuição de tamanho obtida previamente e concordam com dados obtidos da literatura (ATILHAN, ATILHAN, et al., 2016; ZHU, KOTTARATH, et al., 2022). No caso das amostras de bentonita ativada, é fácil observar algumas partículas com arestas vivas, que podem ser associadas a partículas de quartzo. Por fim, deve-se ratificar que as bentonitas são argilas que,

em virtude do tamanho de partículas, são difíceis de dispersar devido a atração eletrostática, o que dificulta a determinação da sua real distribuição granulométrica (BATISTA, MENEZES, *et al.*, 2009).

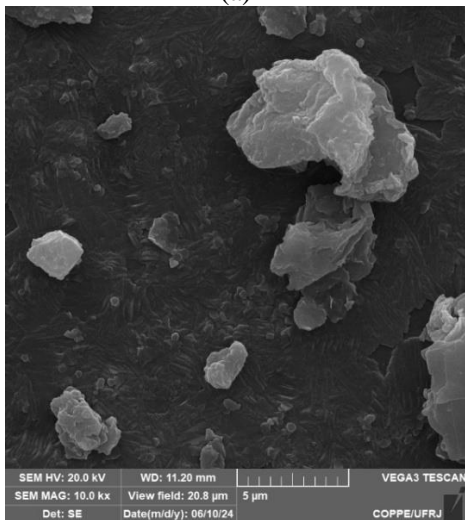
Por outro lado, o grafeno se apresenta em estrutura lamelar constituída de diversas placas discretas sobrepostas com dimensão máxima de 5 µm, como observado nas imagens. Além disso, é possível verificar um certo grau de ordem na aglomeração das partículas de grafeno em contraste com a argila natural (PINTO, CABRAL, *et al.*, 2013b, SIBURIAN, SIHOTANG, *et al.*, 2018, VADUKUMPULLY, PAUL, *et al.*, 2009c).



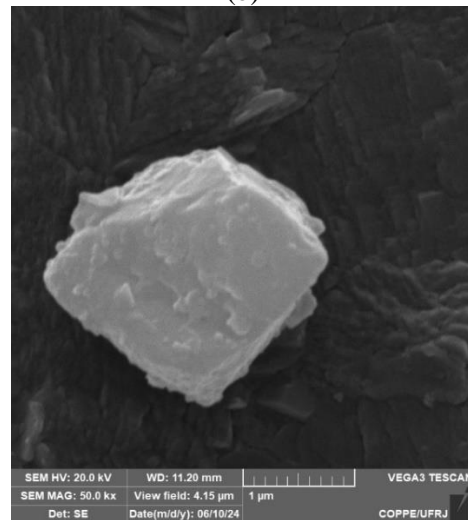
(a)



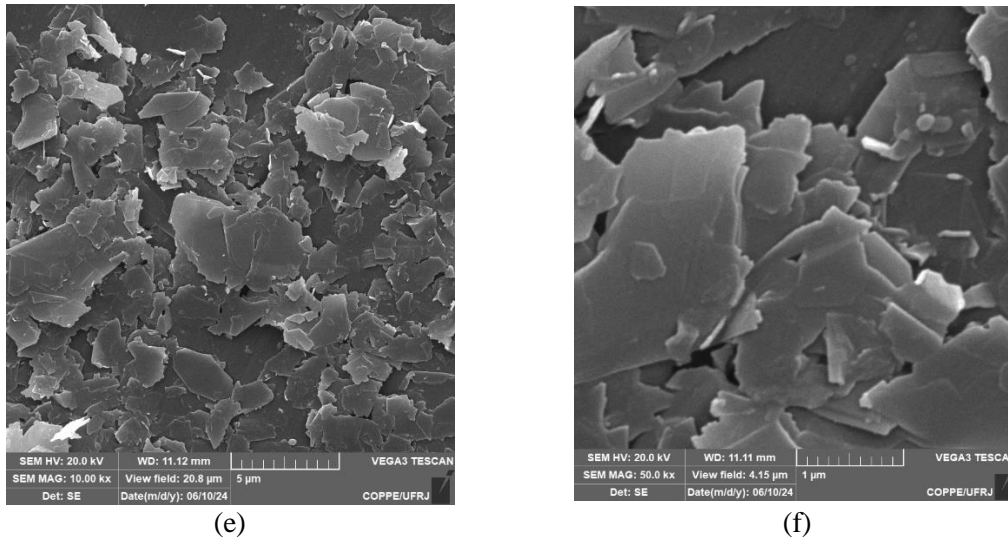
(b)



(c)



(d)

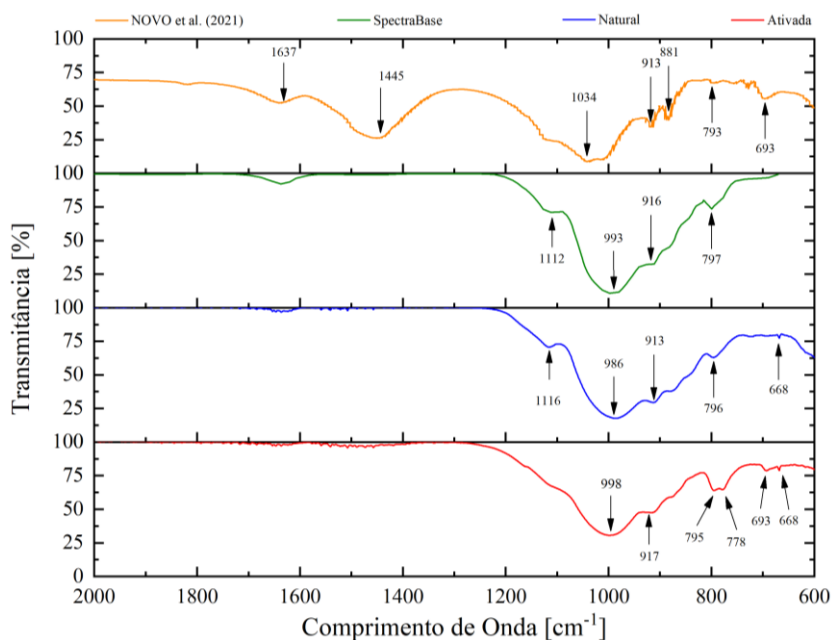


**Figura 4.3** – Fotomicrografia das Cargas. (a) e (b) Argila Natural; (c) e (d) Argila Ativada; (e) e (f) Grafeno.

#### 4.1.3. Caracterizações Espectroscópicas

Devido à natureza das amostras as caracterizações espectroscópicas empregadas nesse trabalho consistiram em duas técnicas complementares: FTIR e Espectroscopia Raman. O grafeno não apresenta absorção significativa na região do infravermelho, pois não possui heteroátomos para conferir polaridade ao material. Por outro lado, a técnica do Raman não foi adequada para estudar as argilas visto que foi observado um acentuado efeito de fluorescência.

O espectrograma apresentado na **Figura 4.4** descreve a absorção da bentonita natural e ativada no infravermelho. As bandas de absorção características em  $1.116$  e  $986\text{ cm}^{-1}$  é relativa aos estiramentos da ligação Si–O. A banda apresentada em  $913\text{ cm}^{-1}$  está associada a vibração de deformação angular entre as ligações Al–Al–OH. As absorções em  $797$  e  $693\text{ cm}^{-1}$  correspondem a formas cristalinas do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Por fim, deve-se atentar as bandas de estiramento da hidroxila relacionada a água adsorvida e água de hidratação em  $1.637\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $3.620\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento da hidroxila estrutural presente nas ligações Al–OH e Si–OH. (NOUSIR et al., 2019; NOVO et al., 2021a; PATEL et al., 2006). Argilominerais são substâncias cuja composição química varia expressivamente conforme a localização da jazida. Por exemplo, NOVO et al. (2021) analisaram bentonitas provenientes de Cubatí (PB) e observaram bandas de absorção adicionais em  $1.034$  e  $1.445\text{ cm}^{-1}$ . Com emprego de outras técnicas de caracterização, os autores concluíram que a montmorillonita estava associada a caulinita. Nesse sentido, optou-se por comparar as amostras utilizadas neste trabalho com um padrão disponível na base de dados Spectrabase. A comparação entre os espectros mostra claramente as bandas típicas de montmorillonitas e pouca presença de outros compostos interferentes.

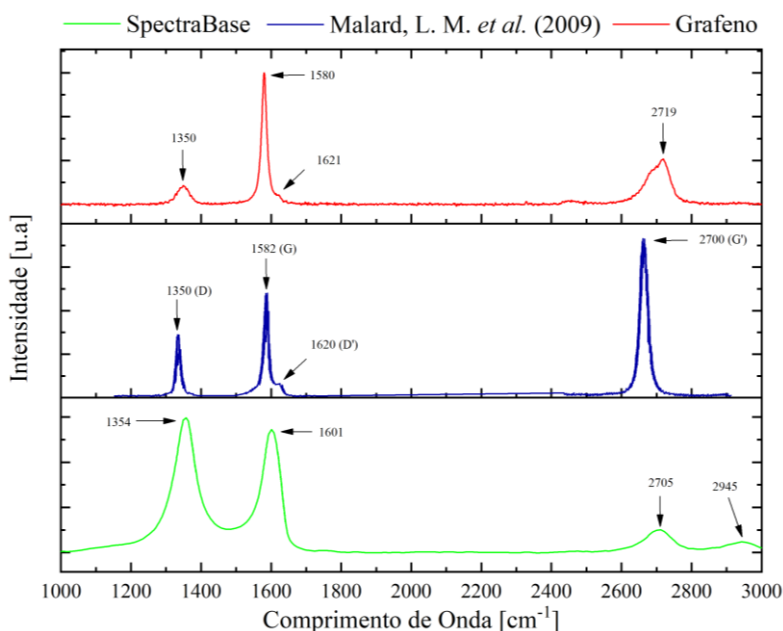


**Figura 4.4** – Espectrograma no Infravermelho das Argilas

O espectrograma na **Figura 4.5** apresenta as bandas de absorção relativas ao grafeno na região do Raman. As bandas mais expressivas no espectro da monocamada de grafeno são referentes a banda G próximas a  $1.582\text{ cm}^{-1}$  e a banda G' ou 2D na região de  $2.700\text{ cm}^{-1}$ . Ambas estão presentes no grafeno independente da regularidade do material. A banda G representa o único processo de primeira ordem do grafeno no Raman enquanto a banda G' representa uma absorção de segunda ordem correspondendo ao modo de respiração radial dos anéis hexagonais. As outras duas bandas menos expressivas, mas bastante importante na caracterização do material, são classificadas como bandas D e D', identificadas na região próxima de  $1.350\text{ cm}^{-1}$  e  $1.650\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, pois essas estão diretamente correlacionadas com a presença defeitos ou desordem na estrutura do grafeno (ARANGA RAJU, 2017, MALARD, PIMENTA, *et al.*, 2009, VADUKUMPULLY, PAUL, *et al.*, 2009c).

A partir da comparação entre os espectrogramas da amostra avaliada e os reportados na base de dados da SpectraBase e por ARANGA RAJU (2017), é possível inferir uma correlação entre as bandas de absorção em  $2.700\text{ cm}^{-1}$  e  $1.350\text{ cm}^{-1}$  e a regularidade estrutural na amostra utilizadas. Entretanto, a comparação com outros espectrogramas reportados na literatura mostra que este é um efeito comumente observado em amostras de grafeno. Por exemplo, VADUKUMPULLY *et al.* (2009b) estudou a estabilização de soluções de grafeno com CTAB e obteve um espectro semelhante ao encontrado nesse trabalho. Por outro lado, CHEN *et al.* (2020b) obteve o grafeno a partir de um tratamento térmico do óxido de grafeno, obtendo um espectro sem a banda D. Assim, conclui-se que a rota de síntese e processamento do grafeno influenciam no espectrograma final. No caso da amostra utilizada, processo de esfoliação foi empregado como

forma de estabilização e o processamento compreendeu uma etapa de secagem que pode ter influenciado na estrutura do material submetido a Espectroscopia em Raman.



**Figura 4.5** – Espectrograma RAMAN do Grafeno

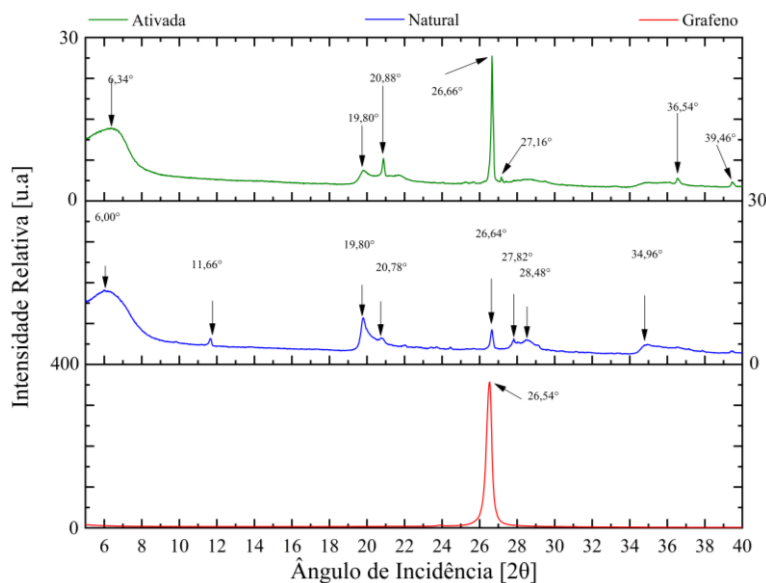
#### 4.1.4. DRX

Todas as cargas foram submetidas a caracterização por difração de raios-X e os resultados são exibidos na **Figura 4.6** com os ângulos de incidência ( $2\theta$ ) destacados.

Assim como o grafite, o grafeno apresentou um único pico característico no ângulo de incidência de  $26,54^\circ$  que corresponde a distância interlamelar (002) de  $3,35\text{\AA}$  (ARANGA RAJU, 2017; CHEN, et al. 2020; SIBURIAN, et al. 2018). Este valor pode oscilar de acordo com a rota de síntese do grafeno. SIBURIAN et al. (2018) produziram nanofolhas de grafeno a partir da redução do óxido de grafeno com amônia e obteve um pico largo próximo de  $25,0^\circ$ , enquanto CHEN et al. (2020) obtiveram um pico em  $26,5^\circ$  a partir de redução térmica do óxido de grafeno. VAN THANH et al. (2014) empregou um método de esfoliação eletroquímica do grafite para alcançar um grafeno de alta pureza e obteve um pico de  $26,6^\circ$ .

No caso das argilas, foram identificados uma diversidade de picos. O primeiro conjunto de picos está associado a montmorillonitas e está distribuído nos seguintes ângulos de incidência:  $6,00^\circ$  e  $6,34^\circ$  para amostra natural e ativada, respectivamente, corresponde ao espaço basal (001); O próximo par de picos está localizado em  $19,80^\circ$  e  $20,78^\circ$  (argila natural) ou  $20,88^\circ$  (argila ativada) e estão associadas aos planos cristalinos (110) e (020); e o último está localizado em  $34,96^\circ$  e  $36,54^\circ$ , representando o plano cristalino (130) (ZHU, Yanrong, KOTTARATH, et al., 2022). As diferenças de ângulos de incidência entre a bentonita natural e ativada são justificadas a partir de modificações no espaço interlamelar promovido pela troca de cátions  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$

(GÓMEZ-POZUELO, SANZ-PÉREZ, *et al.*, 2019b). Além disso, deve-se destacar o pico em  $26,64^\circ$ , associado a estrutura de quartzo (BATISTA, MENEZES, *et al.*, 2009).



**Figura 4.6 – DRX das Cargas**

## 4.2. Caracterização das Membranas

### 4.2.1. DRX

Análise de DRX foi empregada para investigar a inserção das cargas na matriz polimérica. Em um primeiro momento, deve-se ressaltar que a natureza semicristalina do acetato de celulose é observada no gráfico a partir da presença de alguns picos característicos desta fase, como também a região de zona com elevada intensidade de refração ocasionados pela agregação de segmentos das cadeias paralelas. PULEO *et al.* (1989) verificou que o grau de acetilação é diretamente proporcional a cristalinidade do polímero, o que reflete em picos mais claros e intensos.

No entanto, esse não é o único parâmetro que se reflete no difratograma. BUNTJAKOV e AVERYANOVA (1972) avaliaram a influência das interações polímero e solvente no preparo de soluções de aceto de celulose e na síntese de filmes poliméricos. Alguns solventes, como a acetona, promovem a solvatação do polímero por ligação de hidrogênio com as hidroxilas. Durante o processo de evaporação do solvente, os grupos acetila estão livres e com a mobilidade necessária para possibilitar a aproximação das macromoléculas, orientação dos grupos laterais e a formação de estruturas ordenadas. Assim, podemos observar quatro picos característicos na amostra de AT0% nos ângulos de incidência  $9,02^\circ$ ,  $10,76^\circ$ ,  $13,48^\circ$  e  $17,76^\circ$  apresentado na **Figura 4.7** e **Figura 4.8**. Por outro lado, outros solventes promovem a solvatação pelos grupos acetil laterais, que perdem a mobilidade durante a evaporação, impedindo a ordenação das cadeias e,

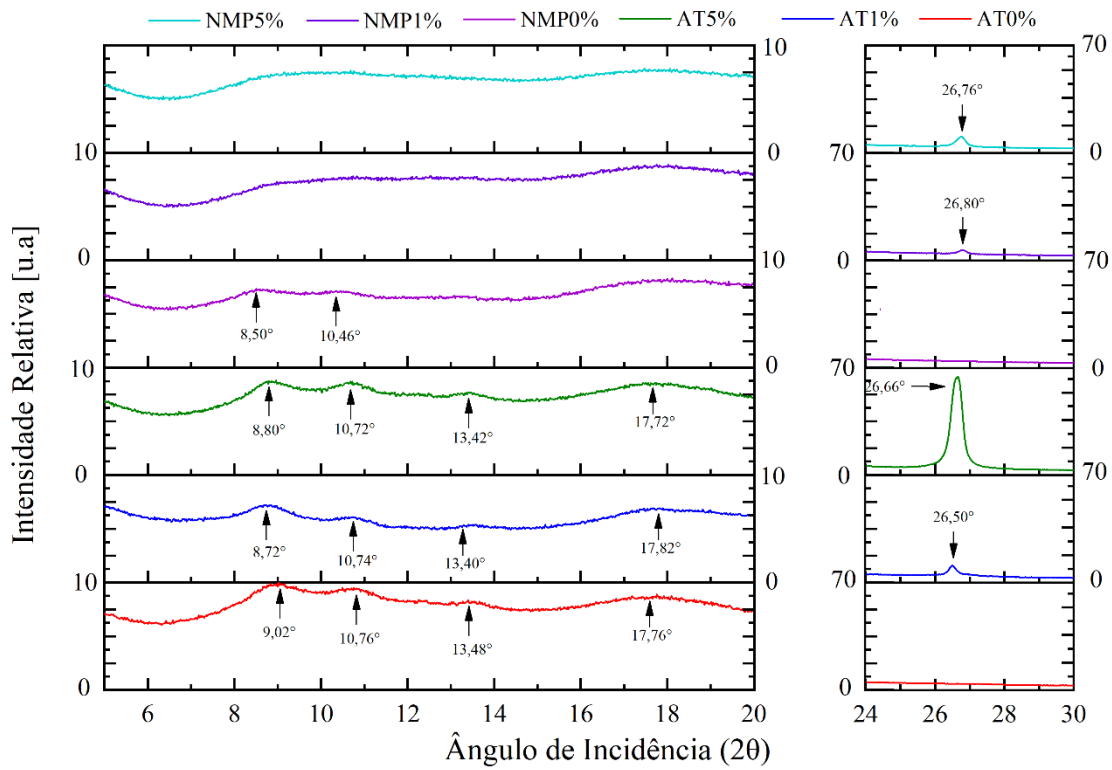
por consequência, induz a formação de filmes menos cristalinos, como no caso do NMP0% com os ângulos de incidência 8,50° e 10,46°.

Diversos artigos disponíveis na literatura apresentam até cinco picos característicos no DRX para a família do acetato de celulose dos quais se deve destacar dois identificados nos ângulos de incidência compreendidos entre 7,00° a 9,50° e 17,00° a 18,00° (ACHOUNDONG, BHUWANIA, *et al.*, 2013; KAMIDE, SAITO, 1985; LIU, Liang, DOHERTY, *et al.*, 2021). No entanto, os picos na faixa de 10,50°, 13,50° e até mesmo em 21,5° podem ser encontrados de acordo com o grau de substituição (RAZA *et al.*, 2021) e a espessura do filme (NGUYEN, HSIAO, *et al.*, 2020b).

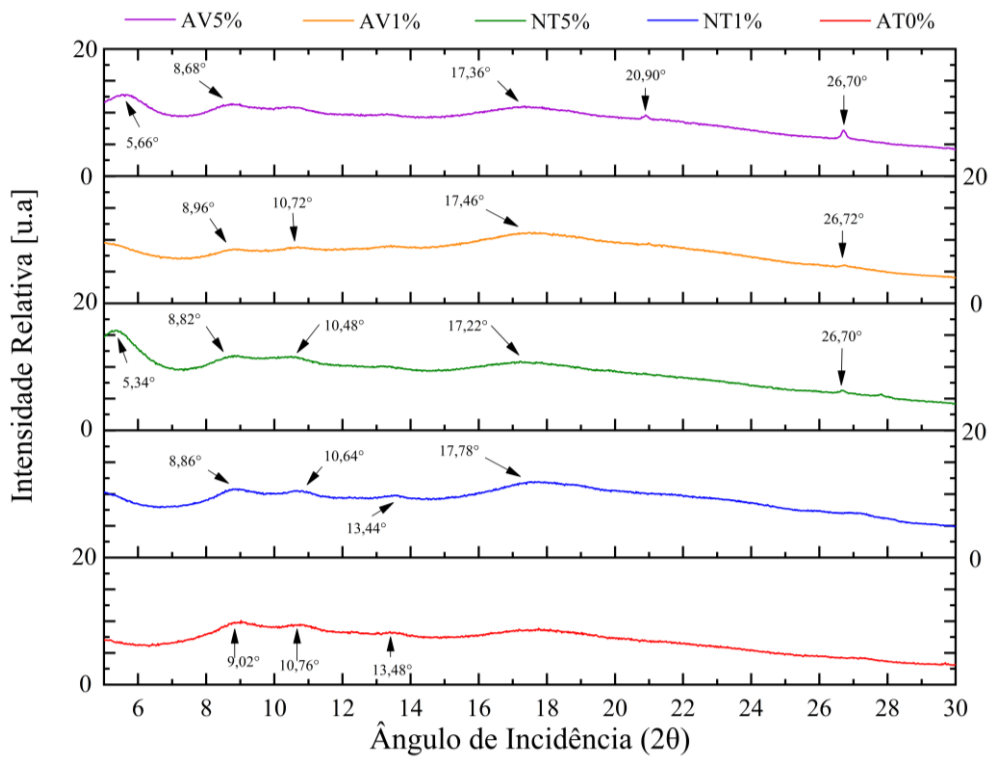
No geral, a ausência de picos característicos das cargas é um indicativo de uma esfoliação bem-sucedida da matriz mista. Por outro lado, quando a intensidade dos picos é atenuada, proporcionando curvaturas mais suaves, ou é identificado um deslocamento para ângulos de incidência menores, é possível inferir que as fases polimérica e das cargas se encontram parcialmente intercaladas e esfoliadas (ANG, DEVANADERA, *et al.*, 2021b, LAN, KAVIRATNA, *et al.*, 1995, PARK, MOHANTY, *et al.*, 2006). Diante dessas constatações e observando a **Figura 4.7**, é fácil identificar que as membranas obtidas com emprego do solvente NMP apresentaram um grau de esfoliação superior quando comparadas com aquelas obtidas a partir da Acetona. Por exemplo, a intensidade do plano cristalográfico (002) do Grafeno em AT5% é cerca de sete vezes mais expressiva do que no NMP5%.

Enquanto isso, a acetona promoveu um grau de esfoliação mais intenso nas membranas produzidas com a inserção da bentonita natural e ativada conforme verificado na **Figura 4.8**. O pico do quartzo encontrado próximo de 26,6° é bastante atenuado quando comparado com a intensidade obtida nas amostras originais. Por outro lado, o pico da montmorillonita localizado próximo de em 6,3° desaparece para as amostras com 1% (AV1% e NT1%) ou é deslocado em 0,60° ângulos de incidência menores. Nesse caso, a partir da Lei de Bragg, a distância entre as lamelas do argilomineral aumentou cerca de 12% entre a amostra isolada e as respectivas membranas NT5% e AV5%.





**Figura 4.7** – Difratoograma de Raio-X das Membranas Densas com Grafeno



**Figura 4.8** – Difratoograma de Raio-X das Membranas Densas com Argila.

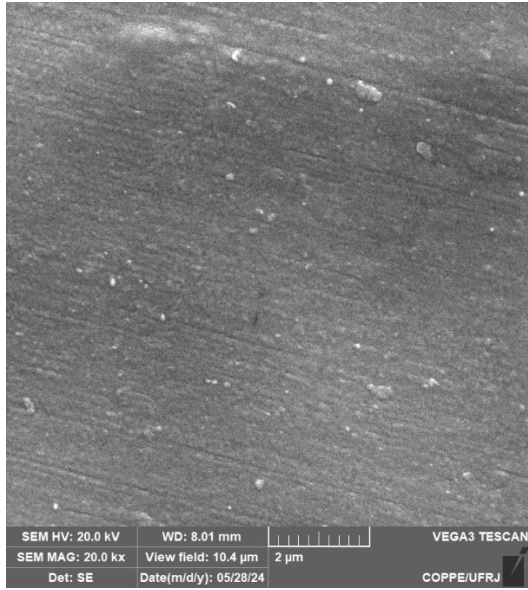
#### 4.2.2. MEV

As fotomicrografias das **Figura 4.9** e **Figura 4.10** apresentam as membranas densas de acetato de celulose com argila e grafeno, respectivamente. As imagens foram capturadas no maior nível de ampliação possível sem que provocasse danos a amostra e, simultaneamente, possibilitasse uma visualização clara da superfície (imagens a esquerda) e seção transversal (imagens a direita). A técnica foi empregada para caracterizar a morfologia da membrana polimérica pura e avaliar os efeitos de cada carga na estrutura da matriz mista.

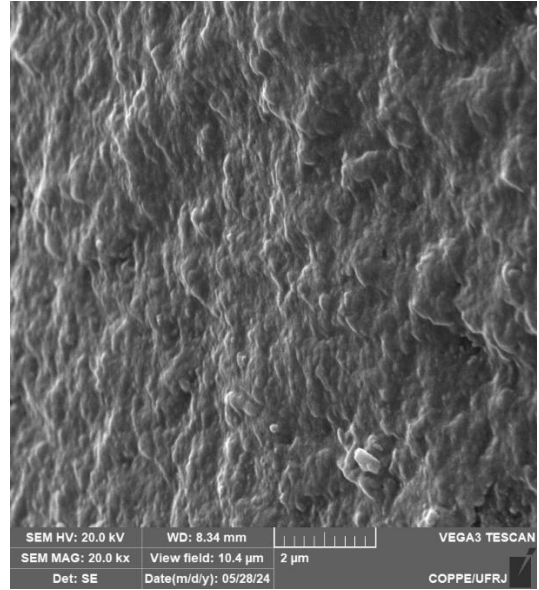
A fotomicrografia da **Figura 4.9b** ratifica que a membrana de acetato de celulose obtida apresenta uma estrutura densa e simétrica sem evidências de poros. Esta constatação implica que o mecanismo de transporte é difusivo e pode ser bem descrito pela **Equação 3.3** apresentada na Metodologia. RAZA et al. (2021b) comentam dois fenômenos que induzem ao empacotamento das cadeias: a presença de ligação de hidrogênio entre cadeias próximas e a polaridade dos grupos acetato, que mantém moléculas próximas durante a evaporação do solvente, acentuando a influência de forças secundárias.

A inserção da bentonita na matriz polimérica implicou modificações na morfologia da superfície e seção transversal das membranas, conforme apresentados nas **Figura 4.9c** a **Figura 4.9j**. No caso da superfície, é verificado irregularidades no material a partir do evidente aumento na rugosidade, especialmente quando empregado a argila natural. Além disso, a seção transversal teve a textura bastante alterada, conforme também observado por RODRÍGUEZ et al. (2012). No entanto, não foi possível identificar partículas aglomeradas em nenhuma das imagens. Essa informação é um indicativo de que as argilas foram bem esfoliadas e concordam os dados obtidos nas análises de DRX em que os picos característicos da argila desapareceram ou foram deslocados.

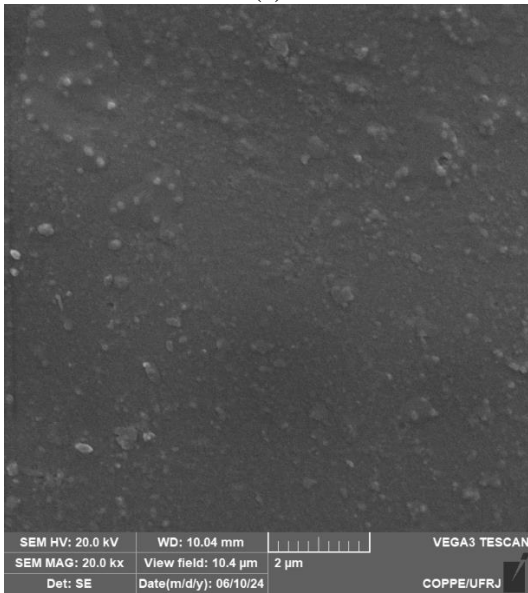
No entanto, outra técnica microscópica também é bastante empregada em conjunto com o DRX para caracterizar o estado de dispersão em nanocompósitos. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é bastante aplicada no estudo de membranas de matriz mista para avaliar a distribuição de nanopartículas uma vez que sua magnificação tem um alcance superior ao observado no MEV (ALQAHEEM, ALOMAIR, 2020). Um dos primeiros trabalhos avaliando compósitos de acetato de celulose e argila empregando essa análise é de PARK et al. (2004), que avalia o efeito de aditivos na síntese de estruturas aglomeradas, intercaladas e esfoliadas. No geral, o MEV fornece uma visualização integral da morfologia do material, apresentando com clareza a topografia da superfície ou seção transversal, existência de poros e suas dimensões, além de mensurar espessura efetiva das membranas. Por outro lado, imagens por TEM possibilitam melhor percepção na distribuição entre as fases orgânica (polimérica) e inorgânica (argila) (CHERIFI, ZAOU, et al., 2023b; FERFERA-HARRAR, DAIRI, 2013).



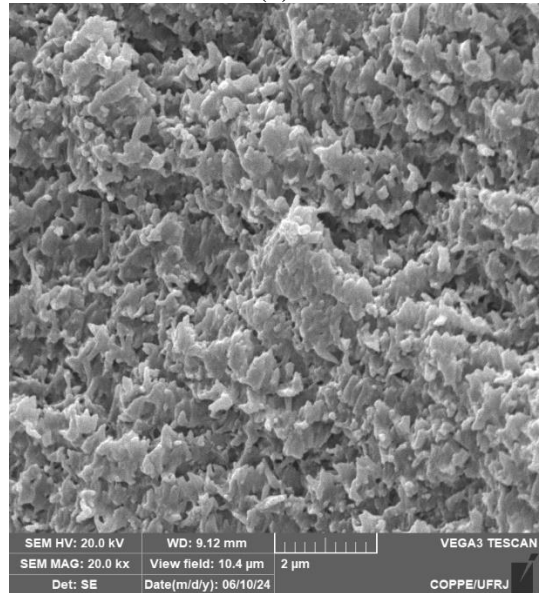
(a)



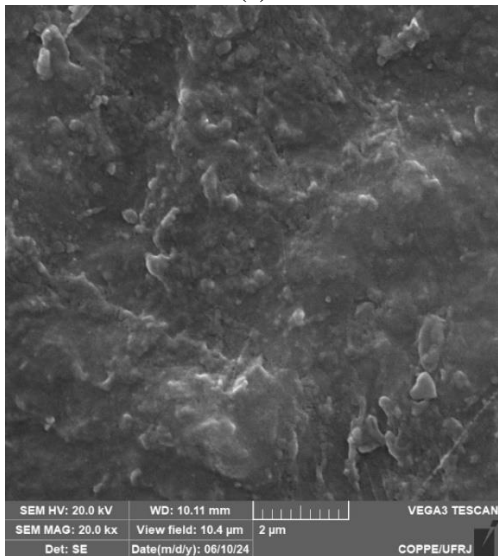
(b)



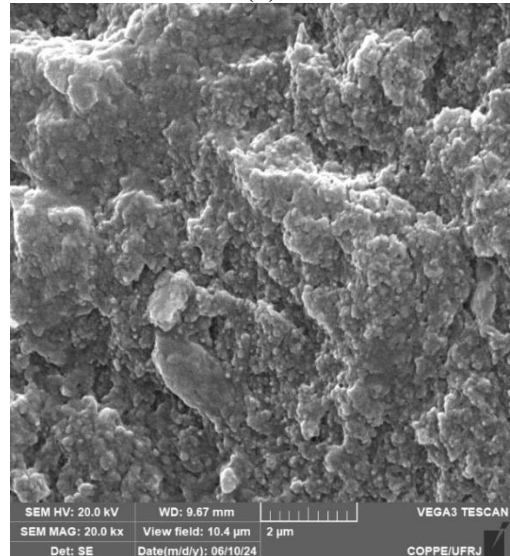
(c)



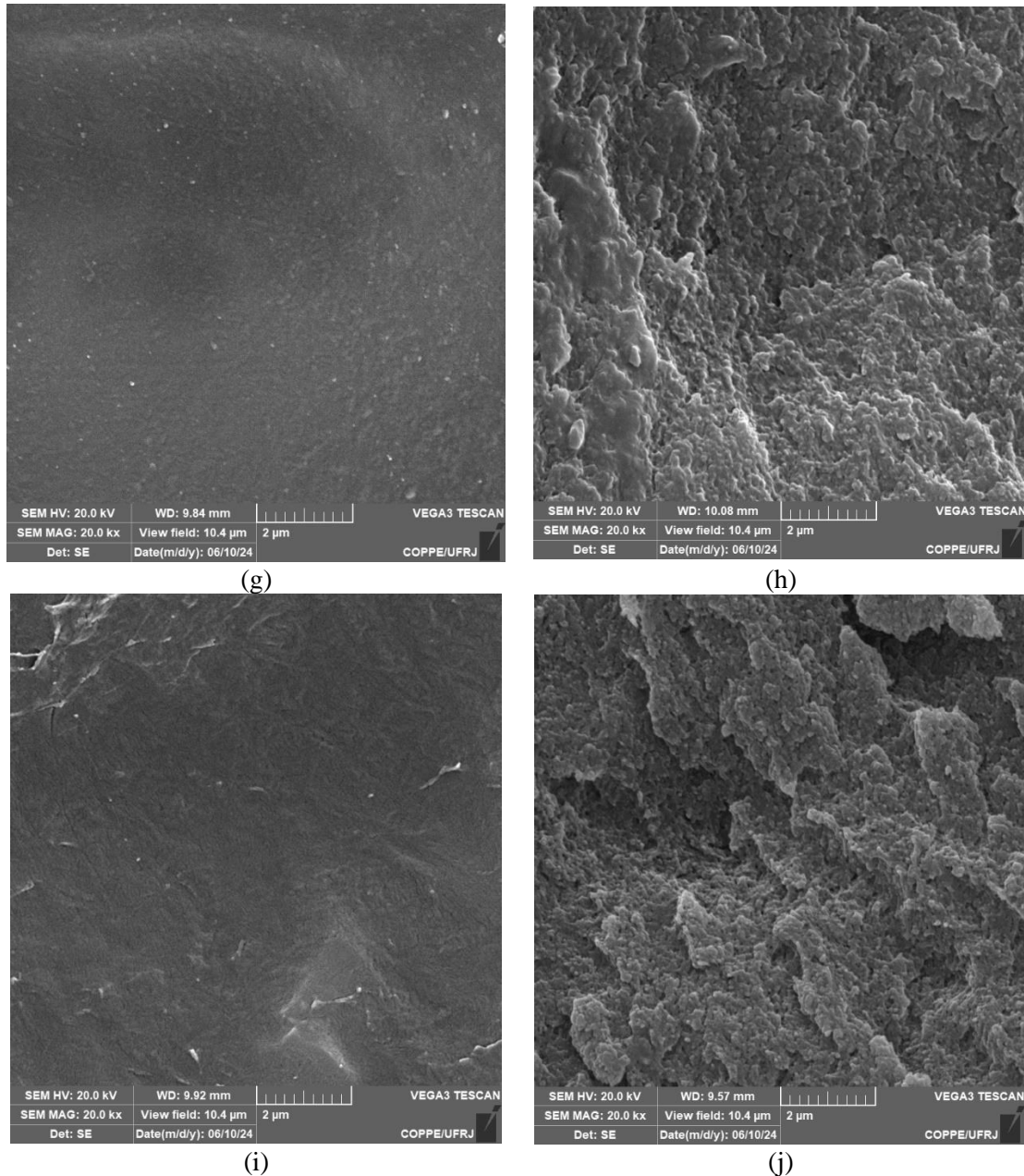
(d)



(e)



(f)



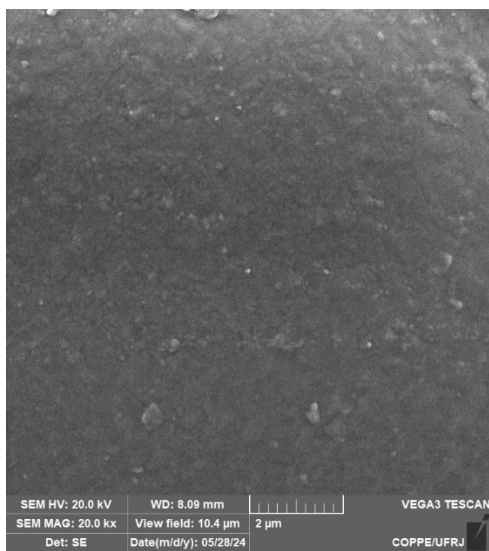
**Figura 4.9** – Fotomicrografia das Membranas com Argila. (a) e (b) Membrana Branco em Acetona; (c) e (d) Argila Natural 1%; (e) e (f) 5% Argila Natural 5%; (g) e (h) Argila Ativada 1%; (i) e (j) Argila Ativada 5%. As fotomicrografias a esquerda são a superfície enquanto a direita são a seção transversal.

A inserção do grafeno na matriz polimérica implicou modificações na morfologia da superfície e seção transversal das membranas, conforme apresentado na **Figura 4.10**.

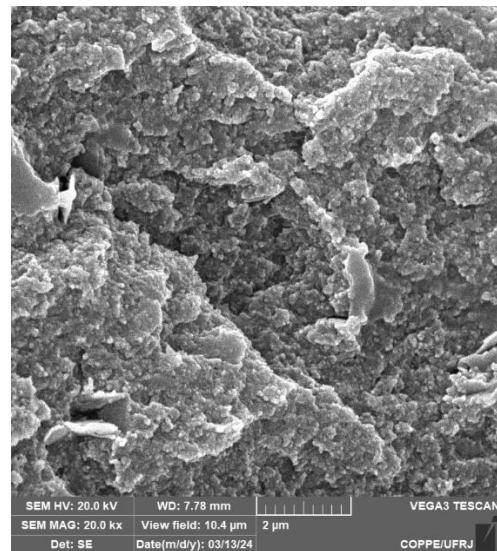
Para as membranas obtidas por meio da acetona como solvente, a superfície manteve regularidade com baixa rugosidade enquanto a seção transversal evoluiu para uma morfologia análoga a observada nas membranas contendo argila. Na amostra AT5% é possível identificar algumas placas de grafeno na faixa de  $1\mu\text{m}$  com aristas vivas característica do material. Essas partículas podem ser a razão pela qual o DRX dessa amostra apresentou um pico acentuado em  $26,66^\circ$ . Assim, é possível inferir que, com a metodologia de preparo empregada, há um ponto de

inflexão da carga de grafeno entre AT1% e AT5% cuja morfologia transita entre esfoliada e intercalada. HU et al. (2022) avaliaram a produção de nanocompósitos a partir da técnica de extrusão assistida por CO<sub>2</sub> supercrítico e, ainda assim, constataram dificuldades na dispersão uniforme de grafeno em concentrações acima de 1%. Esse fato já demonstra que a aglomeração de grafeno em uma escala nanométrica é complexa em particular devido as força de Wander Walls que são acentuadas conforme a concentração na solução polimérica aumenta.

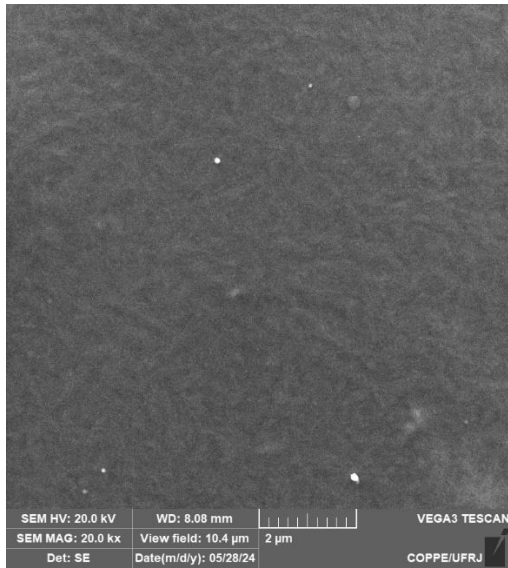
Por fim, as membranas obtidas utilizando NMP como solvente apresentaram uma morfologia bem mais rugosa na superfície, enquanto a seção transversal é bastante irregular com a provável presença de poros. O NMP é um solvente higroscópico e, portanto, durante o processo de secagem a absorção de água pode ter induzido a separação de fases, refletindo na formação de regiões com presença de poros. Um fenômeno semelhante pode ser observado no trabalho de GAO et al. (2023) que empregou a secagem em estufa a 90°C para evaporação de dimetilformamida (DMF) e obteve uma morfologia com presença de poros. Por outro lado, não possível identificar nenhum aglomerado de partículas nas amostras com NMP, o que é condizente com o pico quase inexistente do grafeno no DRX.



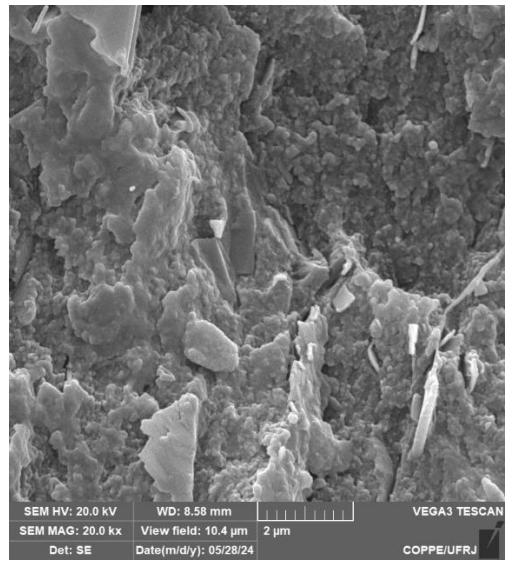
(a)



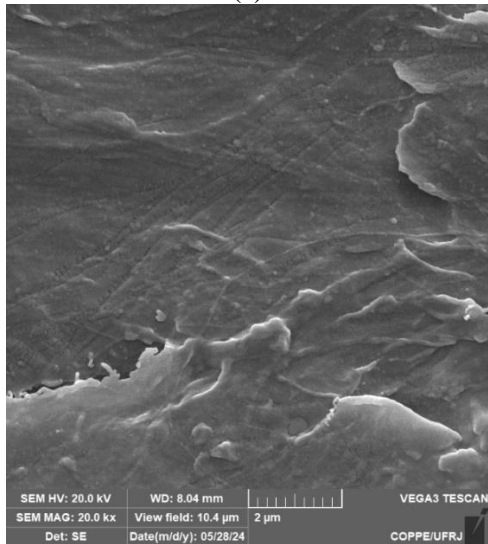
(b)



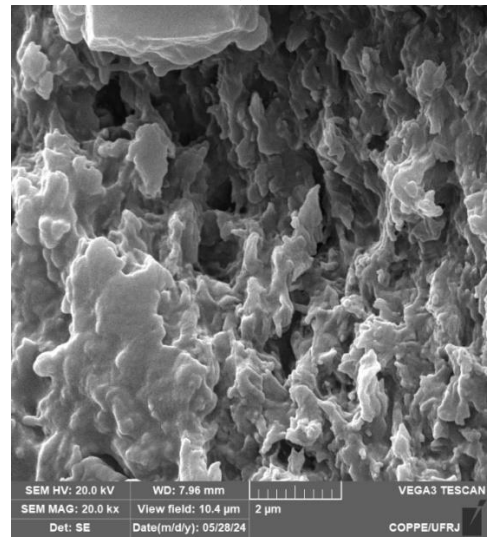
(c)



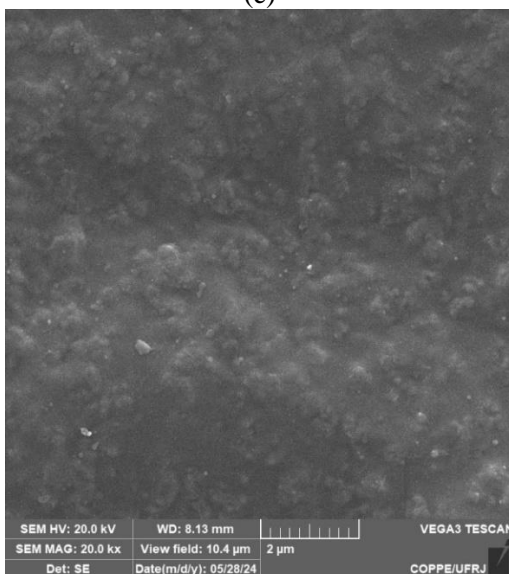
(d)



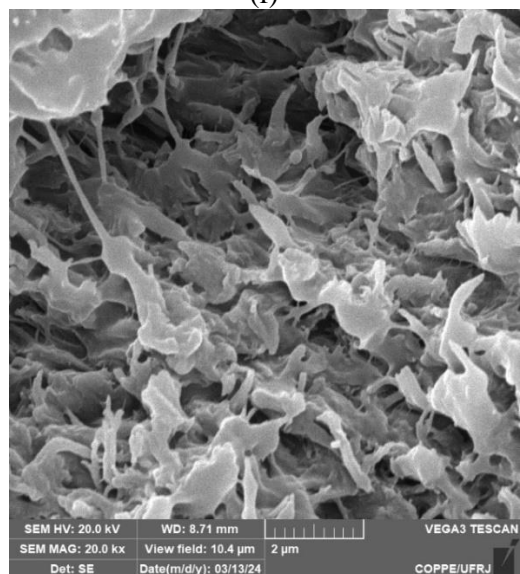
(e)



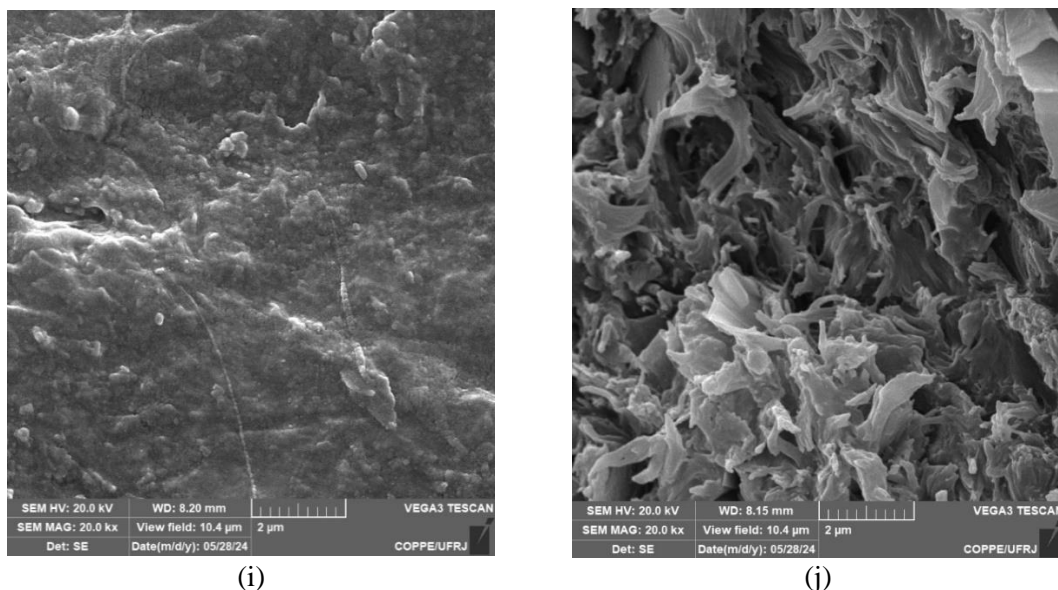
(f)



(g)



(h)



**Figura 4.10** – Fotomicrografia das Membranas com Grafeno. (a) e (b) AT1% (c) e (d) AT5%; (e) e (f) NMP0%; (g) e (h) NMP1%; e (i) e (j) NMP5%. As fotomicrografias a esquerda são a superfície enquanto a direita são a seção transversal.

#### 4.2.3. Caracterizações Espectroscópicas

O acetato de celulose é um polímero complexo com a presença de variados grupos funcionais contendo carbonilas (C=O), hidroxila (–OH), monômero composto de éter, além de cadeias laterais de ésteres. Essa diversidade promove à molécula vizinhanças químicas distintas e, por consequência, reflete uma grande quantidade de bandas no infravermelho.

A **Tabela 4.2** correlaciona as bandas de absorção referentes ao acetato de celulose encontradas nas membranas com argila e grafeno. Com isso, é possível separar as bandas em três grupos quanto a disposição na cadeia. O primeiro grupo é referente a absorções inerentes a celulose e são encontradas nos comprimentos de onda de 3.480, 2.945, 2.889, 1.430, 1.120, 1.161, 1.030, 900 e 601  $\text{cm}^{-1}$ . O segundo grupo de absorções está nos comprimentos de onda de 1.732 e 1.367  $\text{cm}^{-1}$  estão associados a cadeia lateral da acetila. Por fim, o último grupo é referente a conexão entre a cadeia principal (celulose) e lateral (acetila), além das propriedades do polímero em si. Essas bandas estão identificadas em 1.644 e 1.214  $\text{cm}^{-1}$ . É importante ressaltar que as intensidades das bandas do segundo e último grupo estão diretamente correlacionadas com o grau de acetilação do polímero (ACHOUNDONG, BHUWANIA, *et al.*, 2013b, CANDIDO, GODOY, *et al.*, 2017, HEINZE, EL SEOUD, *et al.*, 2018).

**Tabela 4.2** – Bandas de Absorção do Acetato de Celulose no Infravermelho

Comprimento de Onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Atribuição
[3.447; 3.480]	Estiramento da Hidroxila (–OH) e Ponte de Hidrogênio
[2.924; 2.945]	Estiramento antissimétrico da ligação –CH <sub>2</sub> –
[2.889; 2.892]	Estiramento Simétrico da ligação –CH <sub>2</sub> –

1.732	Estiramento da Carbonila (C=O) dos Grupos Acetil e Carboxila
[1.644; 1.647]	Absorção de Água
1.430	Vibração “Tesoura” da ligação –CH <sub>2</sub> –
1.367	Deformação da ligação C–H
[1.214; 1.223]	Vibração da ligação C–O e deformação no plano do O–H
1120 e 1161	Estiramento Antissimétrico da Ligação C–O–C
[1.019; 1.030]	Estiramento da Ligação C–O (ligação entre as duas moléculas de glicose)
[898; 902]	Estiramento do Anel, do Carbono Quiral e da ligação C–H na posição 1 do anel.

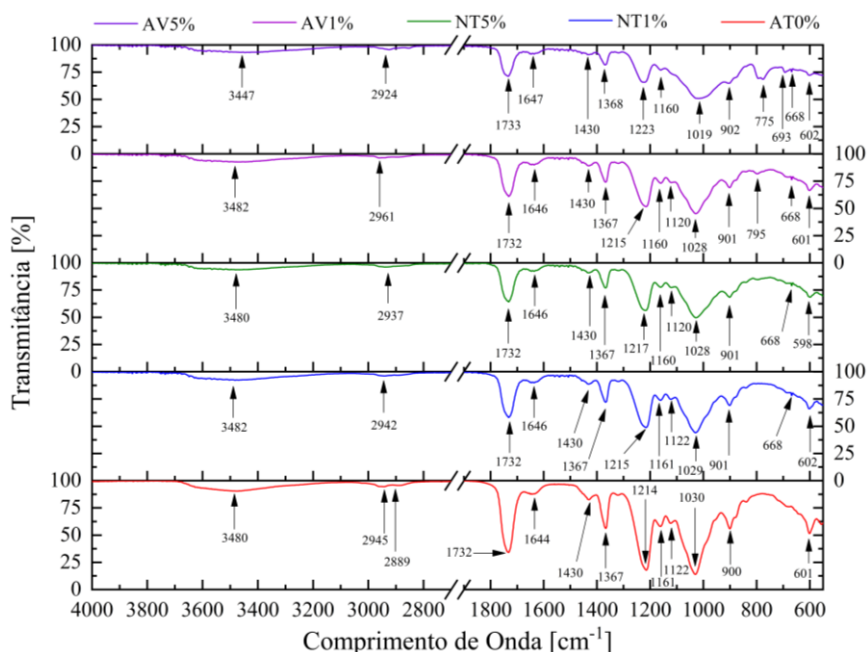
Adaptado de HEINZE et al. (2018) e CANDIDO et al. (2017)

Antes de analisar os espectrogramas quanto a relação entre o polímero e as respectivas cargas, é importante lembrar que o CTAB foi utilizado como agente dispersante tanto nas membranas contendo argila quanto naqueles contendo grafeno, mas a sua quantidade corresponde um percentual abaixo de 2% da amostra total da membrana final produzida. Com isso, é esperado que a intensidade das bandas de absorção do CTAB não seja suficiente para identificá-las nos gráficos. Uma análise de FTIR desse sal quaternário foi realizada separadamente, e as principais bandas de absorção foram observadas nos comprimentos de onda 2.915, 2.847, 1.461, 964, 950, 910 e 717 cm<sup>-1</sup>, em concordância com os valores reportados na literatura recente (CHERIFI et al., 2023c; MOTAWIE et al., 2014; SAHA et al., 2016). Outra questão importante para impossibilitar a identificação as bandas do sal quaternário de amônia advêm superposição do sinal obtido no FTIR. Como as intensidades das bandas do CTAB são menor e estão em comprimentos de onda próximos das bandas do polímero ou da carga é possível que estejam parcialmente sobrepostas.

O espectrograma apresentado na **Figura 4.11** descreve a absorção das membranas densas com argila no infravermelho. Majoritariamente, as bandas características de cada material isolado não tiveram deslocamento expressivo na confecção da matriz mista e a fácil identificação de cada um permite afirmar que o compósito foi obtido com sucesso sem que houvesse modificação na composição química e estrutural de cada componente. No entanto, as bandas de absorção em 1.732, 1.367, 1.214 e 1.030 cm<sup>-1</sup> do acetato de celulose e a banda 998 cm<sup>-1</sup> da argila foram enfraquecidas indicando que os grupos silicatos possam ser responsáveis interagir com as carboxilas e hidroxilas do polímero. WANG et al. (2022) observou um fenômeno semelhante quando produziu uma membrana para separação de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a partir de nanofibras de celulose e atapulgita. No caso, a queda na intensidade das bandas de Si–OH, Si–O–Si, –COO<sup>-</sup> estavam associadas ao aumento na carga de argila. Por outro lado, SABETI DEHKORDI et al. (2015) observou o deslocamento das bandas 1.214 e 1.030 cm<sup>-1</sup> associadas a celulose quando inseriu montmorillonitas organicamente modificada para produção de membranas de nanofiltração. Esse

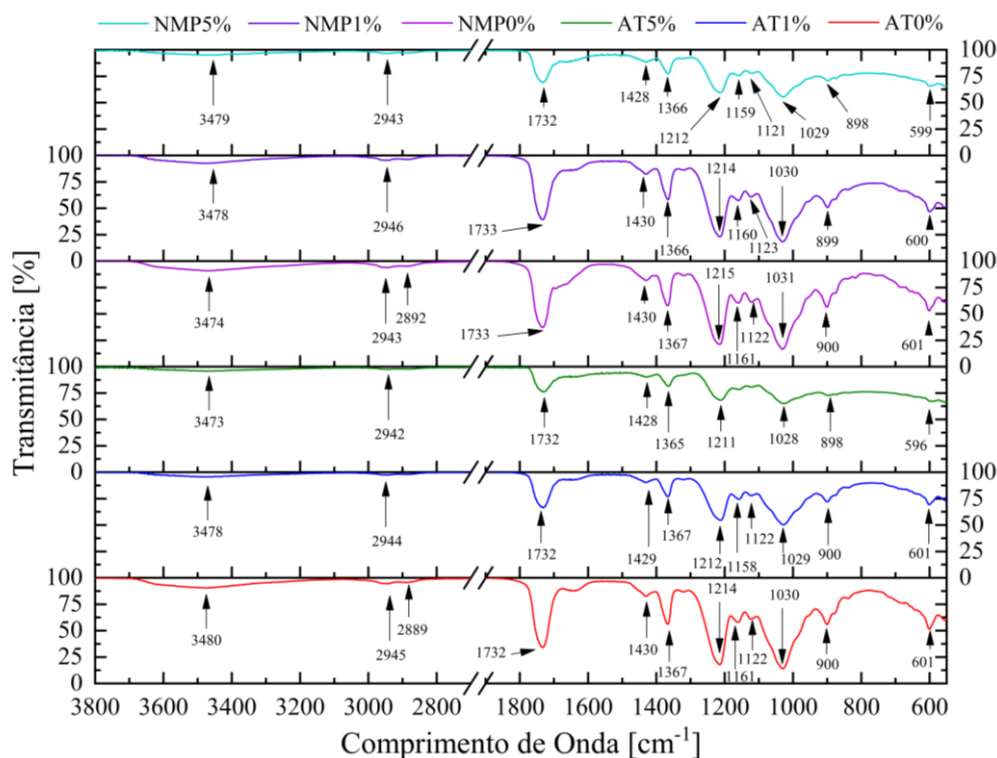


fenômeno pode justificar uma baixa interação entre os componentes ou uma pequena sobreposição de bandas vizinhas.



**Figura 4.11** – FTIR das Membranas Densas com Argila

O espectrograma apresentado na **Figura 4.12** descreve a absorção das membranas densas com grafeno no infravermelho. Uma característica peculiar desse sistema advém do fato de que o grafeno não apresenta bandas ativas no infravermelho e, portanto, todas as bandas apresentadas são referentes ao acetato de celulose ou ao CTAB. Os deslocamentos das bandas do polímero foram bem menos expressivos quando comparado com as argilas, em particular com a bentonita ativada. Entretanto, a mesma atenuação nas bandas de absorção em 1.732, 1.367, 1.214 e 1.030  $\text{cm}^{-1}$  são observadas aqui, o que permite questionar se esse fenômeno é produto da inserção das cargas na matriz polimérica ou consequência do uso do sal quaternário. Quando GOPIRAMAN et al. (2013b) estudaram características espectroscópicas de sistemas de nanofibras de AC e grafeno, é sugerido de que não há interações entre os componentes. A atenuação nas intensidades das bandas de absorção é atribuída então para uma redução na mobilidade das ligações visto que há grafeno inserido na matriz do polímero.



**Figura 4.12** – FTIR das Membranas Densas com Grafeno

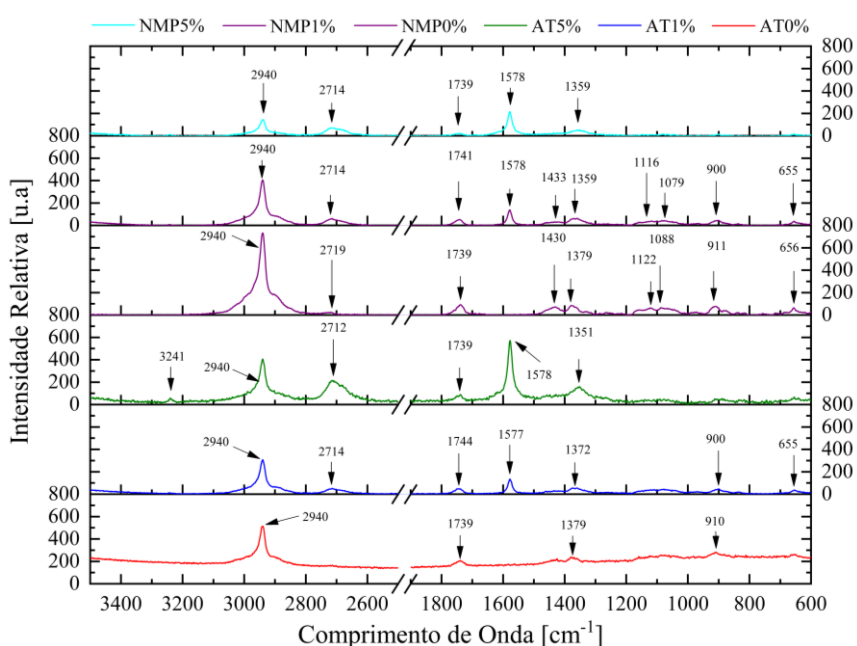
Como já mencionado, a espectroscopia Raman é uma técnica mais adequada para estudar compósitos que contenham grafeno. As bandas de absorção no Raman também podem ser classificadas em dois grupos quanto a disposição na cadeia. O primeiro grupo é referente a absorções inerentes a celulose e são encontradas nos comprimentos de onda de 2.940, 1.379, 1.122, 1.088, 906 e 655  $\text{cm}^{-1}$ . O segundo grupo de absorções está nos comprimentos de onda de 1.739 e 1.430  $\text{cm}^{-1}$  estão associados a cadeia lateral da acetila. A atribuição de cada banda de absorção é apresentada na **Tabela 4.3**.

**Tabela 4.3** – Bandas de Absorção do Acetato de Celulose em Raman

Comprimento de Onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Atribuição
2.940	Estiramento da Ligação C–H na Celulose
[1.739; 1.744]	Estiramento da Ligação C=O da Acetila
[1.430; 1.433]	Vibração Assimétrica da Ligação –CH <sub>3</sub> da Acetila
[1.379; 1.359]	Vibrações das Ligações –CH <sub>2</sub> –, HCC, HCO e COH na Celulose
[1.116; 1.122]	Ligação Glicosídica (C–O–C) da Celulose
[1.079; 1.088]	Ligação Glicosídica (C–O–C) da Celulose
[900; 911]	Ligação C–H
[655; 656]	Ligação C–OH

Adaptado de SÁNCHEZ-MÁRQUEZ et al. (2015) e ZHANG et al. (2011)

Assim, o espectrograma apresentado na **Figura 4.13** descreve as bandas de absorção em Raman para as membranas densas com grafeno. O primeiro ponto de atenção está na presença indesejada de fluorescência na amostra AT0%, mesmo após o tratamento de sinal e diversos ajustes feitos durante a análise para minimizar esse problema visto que um efeito inerente ao comprimento de onda empregado e característico de materiais a base de celulose (AGARWAL, 2019; ATALLA, NAGEL, 1972). Por outro lado, NMP0% fornece um espectrograma com fácil identificação das bandas características do acetato de celulose em Raman e pode ser usado como comparação para os compósitos produzidos. Todas as membranas produzidas com grafeno, independente do solvente utilizado, apresentaram as suas bandas características, identificadas em 2.714 a 2.719 (banda G'), e 1.577 a 1.578 (banda G) e, assim, comprovando que a inserção do material na matriz polimérica foi um sucesso.



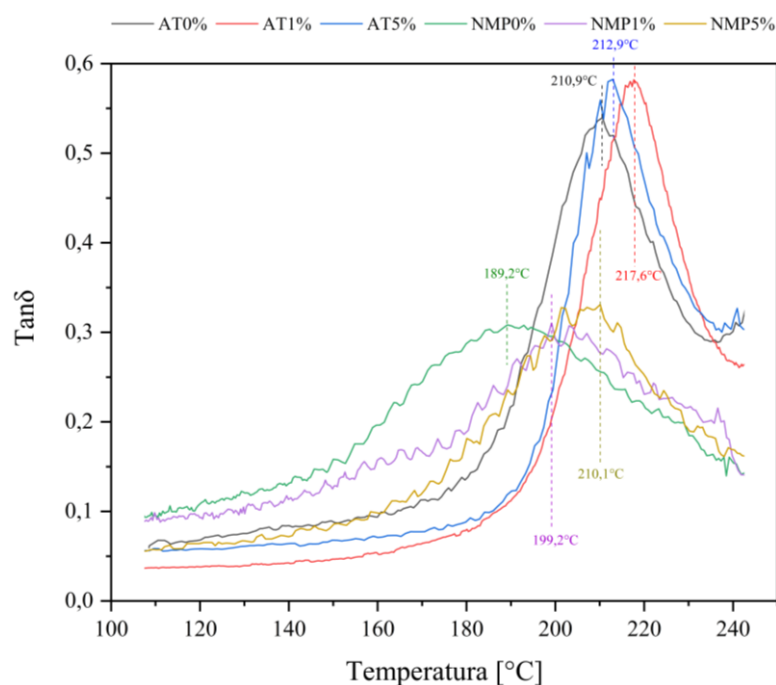
**Figura 4.13** – Espectrograma em Raman das Membranas Densas com Grafeno

#### 4.2.4. DMA

As curvas do ensaio de DMA para as membranas com grafeno estão apresentados na **Figura 4.14**. O ensaio dinâmico mecânico permite avaliar o efeito que o grafeno e a argila desempenham na capacidade de amortecimento do material quando submetido a uma carga cíclica e a variação de temperatura. Esse amortecimento é definido com a razão entre módulo de perda e de armazenamento dessa força. Em outras palavras, o parâmetro de amortecimento reflete a capacidade de um material em absorver e dissipar energia. Quando um material cristalino atinge a temperatura da transição vítrea ( $T_g$ ), o parâmetro de amortecimento ( $Tan\delta$ ) atinge seu máximo.

As membranas obtidas por meio da acetona como solvente obtiveram um aumento na temperatura de transição vítrea conforme evidenciado pela amostra AT1%, sugerindo que o grafeno tem o potencial para restringir a mobilidade das cadeias poliméricas do acetato da

celulose. No entanto, esse efeito é minimizado na amostra AT5% uma vez que a  $T_g$  se aproxima dos valores do material original. É provável que a dispersão menos efetiva nessa amostra, conforme constatado pelos DRX e a presença de tactóides no MEV, não promova a mesma restrição conferida por morfologias esfoliadas. Por outro lado, as membranas obtidas a partir do NMP tiveram uma redução consideráveis na  $T_g$ . A morfologia observada pelo MEV pode ter contribuído para esse fenômeno uma vez que confere os espaços vazios para o movimento das cadeias. No entanto, mesmo diante desse cenário, o grafeno ainda promove um aumento da propriedade quando comparado as amostras NMP0% e NMP5%. Essa tendência concorda com as técnicas morfológicas já apresentadas. JEON et al. (2012) observou um aumento de até 5°C na  $T_g$  quando inseriu 10% de grafeno, em massa, na matriz de propionato de celulose (CAP), ratificando o ganho de resistência termomecânica.

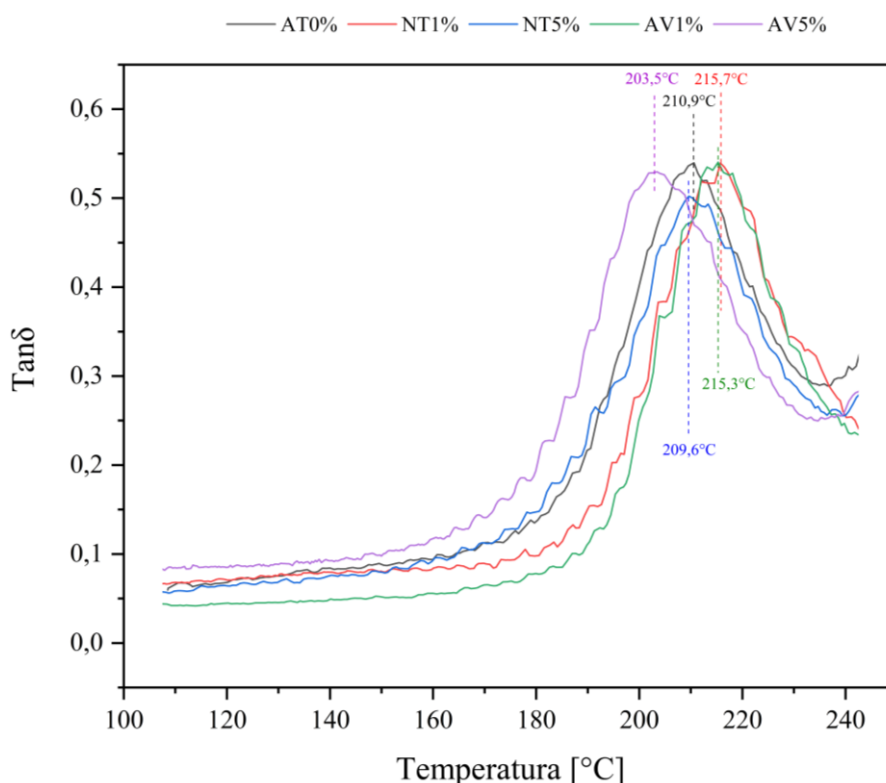


**Figura 4.14** – DMA das Membranas Densas com Grafeno

Um outro ponto a ser discutido advém da intensidade da Tan delta ao comparar as amostras obtidas pelos dois solventes. Os valores das membranas com NMP são duas vezes menores das membranas de acetona, o que indica um bom contato interfacial entre as fases. Deve-se também notar que o perfil dos picos está alargado, que pode ser atribuído ao aumento da fase amorfa do polímero (REGMI et al., 2021)

As curvas do ensaio de DMA para as membranas com argila estão apresentados na **Figura 4.15**. Observou-se um aumento de 5 °C na  $T_g$  em ambas as argilas na concentração de 1%, indicando ganho de resistência termomecânica. No entanto, as amostras NT5% e AV5% demonstram que o excesso de cargas facilita a formação de fases intercaladas, provocando perda

de propriedades desejadas. A literatura científica defende a hipótese de que as argilas promovem uma restrição nos seguimentos das cadeias de acetato de celulose, sendo esse fenômeno mais acentuado quando a morfologia esfoliada é obtida com sucesso. Alguns trabalhos obtiveram nanocompósitos de acetato de celulose e até outros derivados com montmorillonitas organofilizada com CTAB, além do emprego de plastificantes como trietil citrato para promover uma melhor dispersão. Enquanto cargas inorgânicas aumentam a Tg na ordem de 5 a 10°C, o emprego de plastificantes reduz a Tg. Assim, há uma troca entre o grau de esfoliação promovido e a resistência do material. (FERFERA-HARRAR et al., 2014; SAHA et al., 2016b)



**Figura 4.15** – DMA das Membranas Densas com Argila

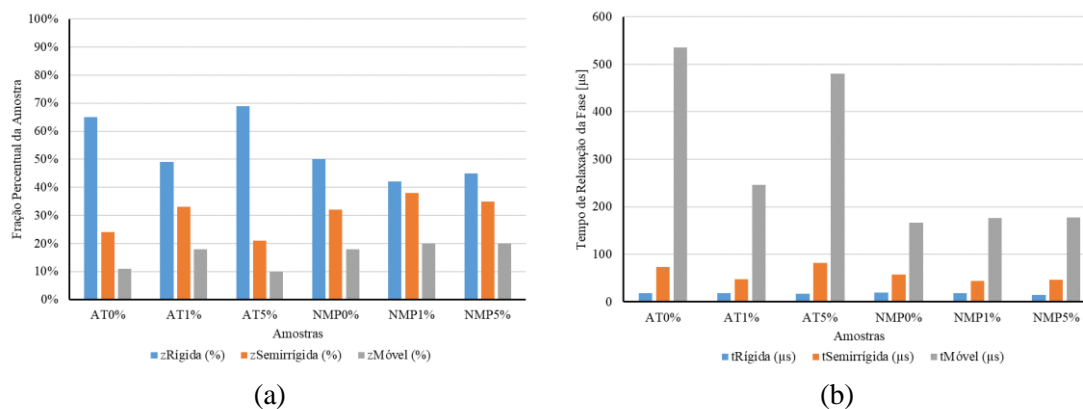
#### 4.2.6. RMN-DT

O emprego da Ressonância Magnética Nuclear apresenta diversos objetivos. As abordagens mais tradicionais na literatura para celulose e seus derivados aplicam a espectroscopia por  $^1\text{H}$  RMN para determinar a configuração estrutural do polímero, grau de grupos substituintes e teor de ácido acético (KAMIDE et al., 1981). No entanto, outras aplicações podem ser encontradas na literatura como a estimação de poros em membranas de nanofiltração e ultrafiltração (DA SILVA et al., 2022), identificação de fases cristalinas e funcionalização por aminas ou por oxidação (NOKAB et al., 2022).

Neste trabalho, o emprego do RMN é intermediado pela relaxometria, cujo objetivo é estudar a mobilidade das cadeias poliméricas à medida que o núcleo atômico é excitado para um estado de alta energia e o tempo de retorno para o estado fundamental é mensurado. Nesse sentido, é empregado uma sequência de pulsos denominada Magic Sandwich Echo – Carr-Purcell-Meiboom-Gill (MSE-CPMG). Esse procedimento já foi empregado em outros sistemas de nanocompósitos na literatura como UiO-66 (estrutura metalorgânica) disperso em PEO e PVDF, argila dispersa em PEO e, inclusive, montmorillonita dispersa em amido de milho (CUCINELLI NETO et al., 2018b; ECKERT et al., 2020; GUTHAUSEN et al., 2014).

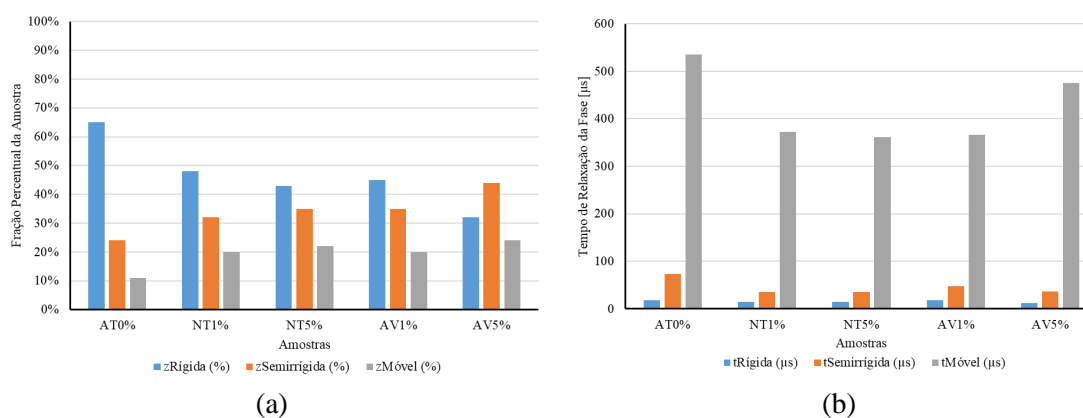
Os percentuais de cada fração da matriz polimérica e os seus respectivos tempos de relaxação das membranas com grafeno estão apresentados na **Figura 4.16**. A inserção de grafeno nas membranas produzidas empregando a acetona como solvente aumenta a rigidez do material conforme evidenciado pela amostra AT1% uma vez que as frações de cada fase são redistribuídas, mas o tempo de relaxação das fases móvel e semirrígida reduz. Em outras palavras, essa constatação permite inferir que a fase rígida perde parcialmente sua organização, mas, em contrapartida, há restrição na mobilidade das demais fases. No entanto, é verificado na amostra AT5% o retorno das frações a condição do polímero puro, demonstrando a organização sinérgica entre o acetato de celulose e o grafeno. Além disso, as fases móvel e semirrígida remanescentes se aproximam da flexibilidade original, como evidenciado pelo tempo de relaxação. CUCINELLI NETO et al. (2018) encontrou um resultado semelhante em que a concentração acentuada de carga ocasiona a desordem e ganho de mobilidade devido a formação de aglomerado. De fato, a presença do pico expressivo de grafeno no DRX da amostra de AT5% e a identificação de aglomerados no MEV corroboram com essa hipótese.

As membranas produzidas empregando o NMP como solvente não obtiveram o mesmo comportamento de modo que a frações de cada fase e os tempos de relaxação permaneceram inalterados. Todas as amostras estão bem esfoliadas conforme verificado pelo DRX e MEV, mas a diferença clara na morfologia pode indicar essa indiferença.



**Figura 4.16** – Percentuais das frações da matriz polimérica (a) e seus respectivos tempos de relaxação (b) das membranas com grafeno.

Os percentuais de cada fração da matriz polimérica e os seus respectivos tempos de relaxação das membranas com argila estão apresentados na **Figura 4.17**. A inserção de argila nas membranas produzidas não ocasionou o mesmo efeito observado com grafeno. Apesar das frações de cada fases serem redistribuídas, principalmente no caso da argila ativada, os tempos de relaxação das fases móvel e rígida apresentaram uma pequena redução. Nesse caso, a fase rígida perde sua organização, mas não é observada uma restrição de mobilidade das demais fases. Dessa forma é possível concluir que a argila não promoveu o enrijecimento do material.



**Figura 4.17** – Percentuais das frações da matriz polimérica (a) e seus respectivos tempos de relaxação (b) das membranas com argila.

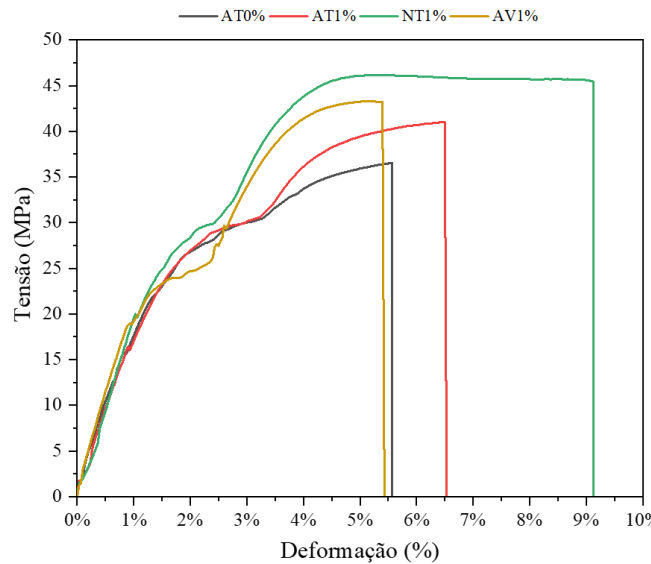
#### 4.2.7. Ensaio de Tração Direta

O diagrama de tensão-deformação obtido a partir do ensaio de tração direta de todas as membranas é apresentado nas **Figura 4.18** e **Figura 4.19** e os valores mais importantes de cada curva estão resumidos na **Tabela 4.4**.

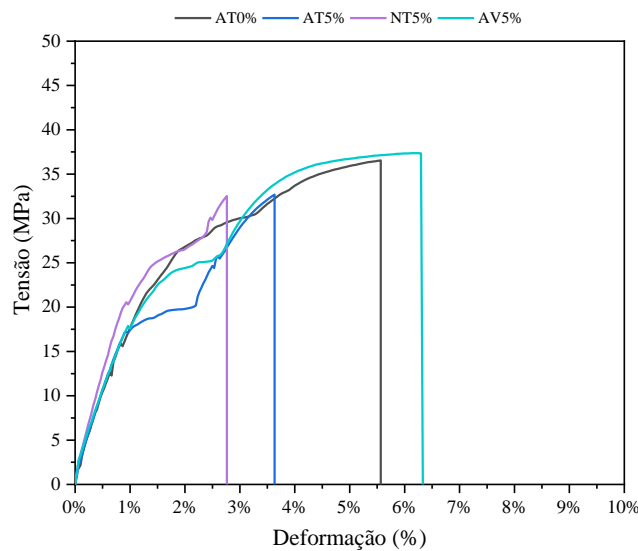
Em um primeiro momento, é necessário ressaltar a inviabilidade de realizar os testes com as membranas de NMP. Conforme apresentada pelo DRX nas **Figura 4.10e** a **Figura 4.10j**, as amostras apresentaram uma morfologia bastante desordenada, que se traduziu como fragilidade na hora de manuseio e condicionamento dos corpos de prova. Essa questão corrobora com o fato de que o procedimento de secagem das membranas a 60°C não foi adequado para obtenção de um material uniforme. Assim, como todas as outras membranas foram produzidas utilizando a acetona, o ensaio de tração foi empregado para comparar o efeito das argilas e do grafeno na matriz mista de acetato de celulose.

O estudo de compósitos tem como um dos objetivos a confecção de novos materiais com a combinação das melhores propriedades de cada componente isolado. Nesse sentido, é esperado que as cargas aumentem as propriedades mecânicas em algum grau. Com exceção da amostra AV5%, todas as membranas apresentaram um aumento na resistência mecânica conforme constatado pelo Módulo de Young. JAMIL et al. (2020b) preparou membranas anisotrópicas de AC e bentonita com THF e encontrou uma linearidade entre o teor de argila e o ganho em módulo de elasticidade. GOPIRAMAN et al. (2013c) obteve nanofibras com grafeno e observou o mesmo

fenômeno nas propriedades mecânicas. No entanto, também é verificado um limite nesse aprimoramento atribuído a capacidade da metodologia de preparo na dispersão das partículas. A inserção gradativa de grafeno e argila promove um material mais resistente a deformação elástica quando uma tensão é aplicada, mas há uma concentração na qual as forças cisalhantes ou a concentração de surfactantes, por exemplo, não é suficiente para se contrapor à atração eletrostática, resultando na aglomeração e consequentemente compromete a propriedade do material.



**Figura 4.18** – Curva de Tensão-Deformação das amostras com 1% de carga



**Figura 4.19** – Curva de Tensão-Deformação das amostras com 5% de carga

A comparação dos ensaios de tração obtidos com similares disponíveis na literatura é complexa, pois cada autor optou por metodologia de síntese diferentes, seja no emprego de solventes alternativos (como DMF), outras rotas como extrusão térmica ou até com objetivos diferentes como membranas anisotrópicas ou nanofibras (AHMED et al., 2021; REGMI et al., 2021; WIBOWO et al., 2006). Assim, como as propriedades de um material são tão importantes



quanto sua elaboração, a conferência dos resultados desse trabalho é limitada ao caráter qualitativo. Apesar de alguns trabalhos supracitados concordarem com o incremento de propriedades, há necessidade de destacar exemplos que não foram bem-sucedidos. SABETI DEHKORDI et al. (2015b) produziu membranas anisotrópicas de ultrafiltração com argila para remoção de ácidos húmicos e todas apresentaram uma queda resistência a tração inferior de até 14%. As prováveis causas para esse fenômeno são atribuídas a porosidade do material final e a falta de controle na dispersão das nanopartículas.

Outro ponto a ser discutido reside no tipo de ensaio mecânico efetuado. Diversos trabalhos na área de materiais e membranas prosseguem com ensaios de tração direta, mas essa técnica não é a mais adequada para avaliar uma membrana. Durante a operação de módulos espirais e de fibra oca, a pressão transmembrana é perpendicular a superfície e, portanto, a força mais relevante do processo tende a flexionar o material ao invés de tracioná-lo. Com esse raciocínio, o trabalho de JAMIL et al. (2020b) empregou teste de nanoindentação que avalia a profundidade máxima que um material deforma quando submetido a uma carga constante, semelhante ao diferencial de pressão promovido entre a o gás de alimentação e o gás permeado por uma membrana. No entanto, este trabalho optou por seguir a tração direta devido aos dados disponível na literatura e também devido as limitações técnicas do laboratório.

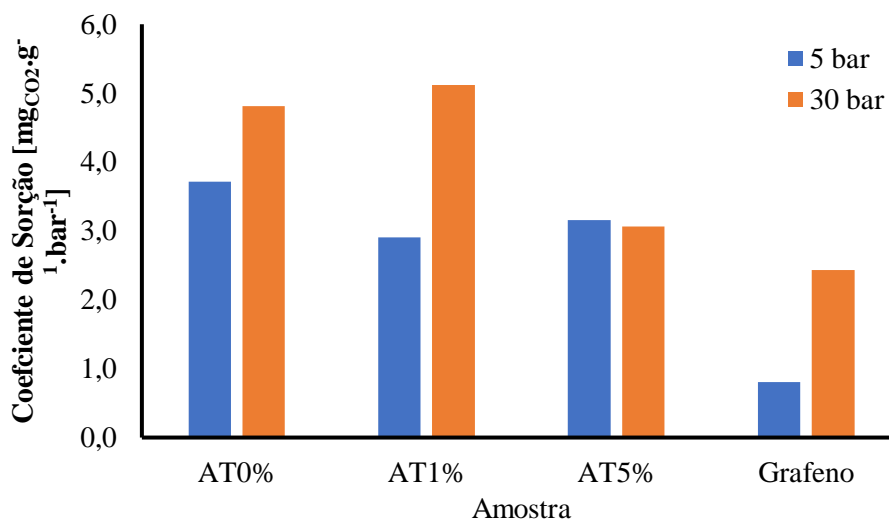
Outros conceitos importantes podem ser discutidos a partir dos dados apresentados na **Tabela 4.4**. A primeira constatação que pode ser feita com clareza é em relação ao limite de escoamento, que é exatamente igual para todas as amostras dentro dos desvios padrões obtidos. Além disso, a região de deformação elástica compreende a região de 0 a 1,10% aproximadamente em todas as membranas, o que possibilita afirmar que a preparação dos compósitos mantém a característica da matriz polimérica. Por outro lado, tanto o grafeno quanto as argilas influenciam na deformação plástica visto que a resistência a tração dos compósitos é superior ao filme polimérico puro.

**Tabela 4.4** – Propriedades Mecânicas das Membranas Densas

Amostra	Módulo de Young (GPa)	Deformação na Fratura (%)	Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
AT0%	1,66 ± 0,02	5,5 ± 0,1	36,5 ± 0,1	20,2 ± 1,0
AT1%	1,72 ± 0,05	5,8 ± 0,8	41,0 ± 0,9	18,3 ± 2,0
AT5%	1,72 ± 0,04	3,8 ± 0,8	35,5 ± 2,0	18,2 ± 2,0
NT1%	1,86 ± 0,12	6,8 ± 1,5	42,7 ± 3,5	18,1 ± 4,0
NT5%	2,04 ± 0,09	2,8 ± 0,7	32,5 ± 0,1	21,0 ± 1,0
AV1%	2,01 ± 0,10	5,3 ± 0,2	44,2 ± 1,3	19,3 ± 1,5
AV5%	1,57 ± 0,10	6,6 ± 0,4	39,3 ± 1,9	20,6 ± 1,0

### 4.3. Testes de Sorção

Os coeficientes de sorção das membranas contendo grafeno está apresentados na **Figura 4.20** em duas condições distintas: 5 e 30 bar de pressão de CO<sub>2</sub> puro. Dessa forma, é possível avaliar o efeito da plastificação no coeficiente de sorção. Conforme já mencionado, espécies altamente condensáveis como CO<sub>2</sub>, apresentam elevado coeficiente de sorção com o aumento da pressão. Assim, a concentração do gás no polímero tende a ser elevada, acarretando o fenômeno da plastificação (YAMPOLSKII et al., 2006).



**Figura 4.20** – Coeficiente de sorção das membranas com grafeno

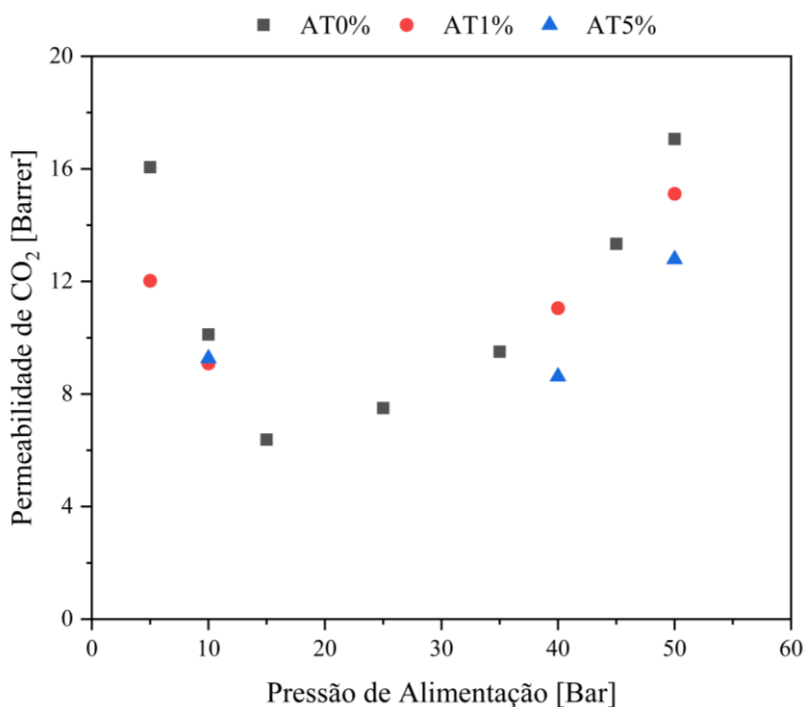
REGMI et al. (2021) empregou óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) suportado em óxido de grafeno (GO) em uma matriz de triacetato de celulose (CTA) com objetivo de aumentar a seletividade a CO<sub>2</sub>. Enquanto CeO<sub>2</sub> é conhecido como um promotor e catalisador em processos industriais devido a capacidade armazenamento de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, o óxido de grafeno apresenta elétrons  $\pi$  e grupos funcionais oxigenados disponíveis para captura de CO<sub>2</sub>. Nesse cenário, o autor buscou aumentar o coeficiente de sorção para promover uma melhor seletividade ao processo de permeação de gás. Nesse trabalho, a abordagem segue o caminho oposto com a hipótese de que o grafeno limite a sorção de CO<sub>2</sub> à medida que é inserido a matriz de acetato de celulose.

Como os coeficientes de sorção apresentados na **Figura 4.20** estão normalizados pela pressão a variação nos valores está diretamente associada ao potencial de plastificação do material. No entanto, nos compósitos AT1% e AT5% os coeficientes de sorção são inferiores aos observados no polímero puro no teste a 5 bar, indicando que possa haver uma interação química entre ambos os materiais, limitando o fenômeno de sorção. É importante ressaltar que essa hipótese se contrapõe ao que foi observado por GOPIRAMAN et al. (2013), já mencionado quando foi discutido os resultados de FTIR e Raman. Por outro lado, quando o desempenho a 30 bar é avaliado, não é possível definir uma tendência clara quanto ao efeito do grafeno no compósito uma vez que AT1% apresenta um resultado próximo do polímero puro e o AT5% tem

uma queda de quase 50%. Deve ser observado, ainda, que a adsorção de CO<sub>2</sub> no grafeno também aumenta com a pressão, o que indica sua afinidade pelo material e a possibilidade de adsorção em multicamadas. Este resultado reforça a hipótese que a redução do coeficiente de sorção para a AT5% está relacionada a interação entre o acetato de celulose e as partículas de grafeno, atuando como reticulações físicas.

#### 4.4. Testes de Permeabilidade de Gás Puro

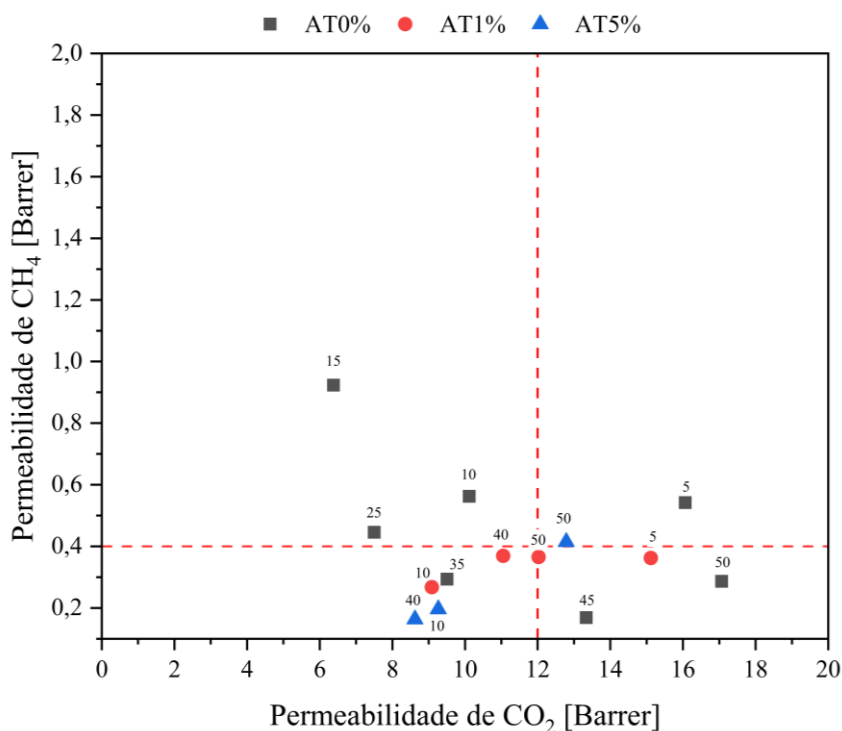
O gráfico das **Figura 4.21** apresenta a variação da permeabilidade do CO<sub>2</sub> em função da pressão de alimentação para as membranas AT0%, AT1% e AT5%. Nota-se que há uma redução inicial da permeabilidade que, segundo o mecanismo de dupla sorção, pode ser atribuída a saturação dos sítios ativos para solubilização do gás. Entretanto, com o aumento a pressão há um grande aumento da permeabilidade, o que está relacionado ao inchamento e plastificação da matriz polimérica pelo CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.21** – Permeabilidade do CO<sub>2</sub> em função da pressão de alimentação para as membranas AT0%, AT1% e AT5%

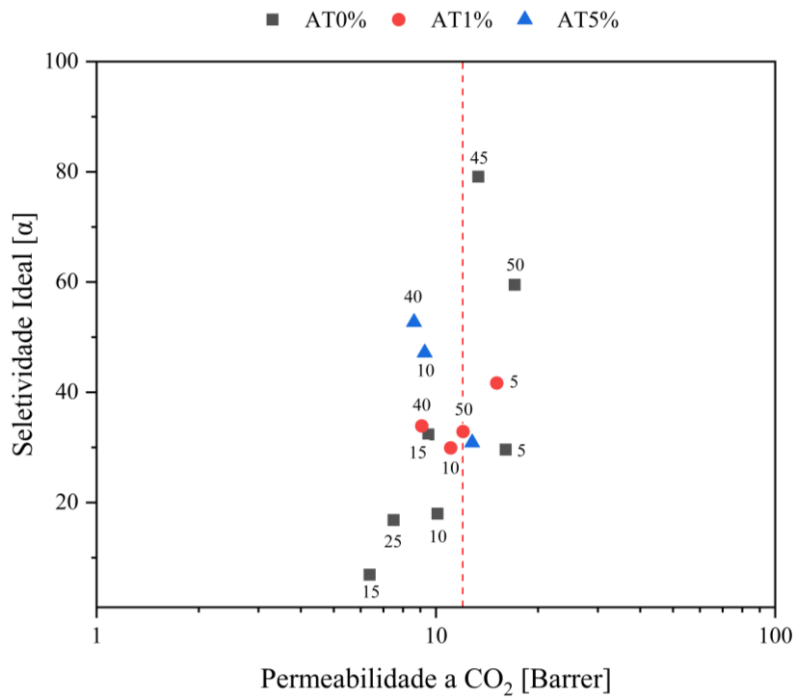
Os valores da permeabilidade do metano em função da pressão apresentaram uma grande oscilação, dentro do erro experimental, dificultando a observação clara de alguma tendência. Para uma melhor interpretação, ambas as permeabilidades do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estão representadas na **Figura 4.22** para as membranas AT0%, AT1% e AT2% em diferentes condições de pressão. Observa-se que para a membrana sem grafeno a permeabilidade do metano oscila na faixa do erro experimental, enquanto a permeabilidade do CO<sub>2</sub> varia em uma faixa mais ampla (6,00 a 18,00 Barrer), o que pode indicar efeitos de plastificação da matriz polimérica pelo CO<sub>2</sub>. Quando há

adição de grafeno (AT1% e AT5%), para a mesma faixa de pressão, pode-se observar uma redução no intervalo de oscilação da permeabilidade do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>. Esse resultado reforça a hipótese de interação entre as partículas de grafeno e a matriz polimérica, atuando como reticulações físicas e reduzindo o efeito de plastificação.



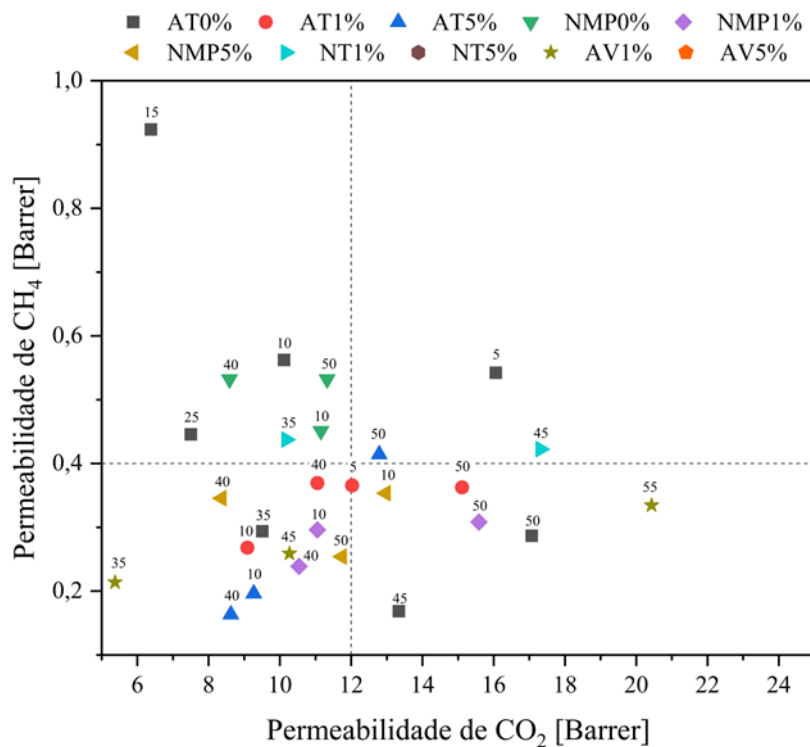
**Figura 4.22** – Variação da permeabilidade do CO<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub> em diferentes pressões de alimentação (indicadas no gráfico para AT0%) para membranas de acetato de celulose com diferentes teores de grafeno.

A Figura 4.22 mostra a seletividade ideal para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em função da permeabilidade do CO<sub>2</sub>. Os valores de pressão são indicados no gráfico para AT0% e AT5%. Pode ser observado para a membrana sem grafeno ampla variação de seletividade e permeabilidade do CO<sub>2</sub>, com os maiores valores obtidos em pressões mais elevadas. Esse resultado é consequência da plastificação da membrana pelo CO<sub>2</sub>, aumentando preferencialmente sua permeabilidade, o que também aumenta a seletividade ideal. Cabe ressaltar, que no caso da permeação de misturas, a seletividade teria comportamento oposto, ou seja, diminuiria com o aumento da pressão pelo efeito de plastificação. Para as membranas AT1% e AT5% se observa na Figura 4.22 que variação da seletividade ideal e permeabilidade do CO<sub>2</sub> é mais reduzida do que a variação observada para AT0%, mostrando claramente o efeito de redução do inchamento e plastificação da matriz polimérica promovido pela adição de nanopartículas de grafeno.



**Figura 4.23** – Permeabilidade do CO<sub>2</sub> e seletividade ideal para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para membranas de acetato de celulose com diferentes teores de grafeno. Os valores de pressão são indicados no gráfico.

A permeabilidade dos gases puros em função da pressão determinada para todas as membranas preparadas com argila e grafeno, observando-se comportamento similar. A **Figura 4.24** apresenta os valores das permeabilidades de CO<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub> de todas as membranas preparadas.



**Figura 4.24** – Permeabilidade do CO<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub> para todas as membranas preparadas com grafeno e argila.

Como discutido anteriormente, os gases foram permeados isoladamente e o efeito da plastificação é identificado pelo deslocamento dos pontos experimentais para valor de permeabilidade de CO<sub>2</sub> cada vez maiores. Em um primeiro momento, observou-se uma queda na permeabilidade de CO<sub>2</sub> conforme o aumento da pressão que está associado ao modelo característico de dupla sorção das membranas de acetato celulose em que o coeficiente de sorção de CO<sub>2</sub> decai (MUBASHIR et al., 2021; RAZA et al., 2021). Essa queda pode ser acompanhada de uma ligeira alteração na seletividade ideal, mas não é tão relevante dado que a dispersão da permeabilidade de CH<sub>4</sub> é baixa. Após a pressão de plastificação, que variou de 10 bar para as amostras com argila (NT1%, NT5%, AV1% e AV5%) até 40 bar nas amostras de grafeno com NMP, a concentração de gás nas membranas é tão elevada que as cadeias poliméricas incham, aumentando a mobilidade e o espaço livre. Em outras palavras, em condições de plastificação, o coeficiente de sorção induz o aumento no coeficiente de difusão a partir da mobilidade das cadeias.

Uma constatação foi o aumento bastante expressivo da pressão na qual o efeito de plastificação começa a ser observado, que não era esperado conforme a literatura, em particular os trabalhos de RAZA et al. (2021), DONOHUE et al. (1989) e MUBASHIR et al. (2021), que encontram a faixa de 9 a 11 bar como a zona de início da plastificação em membranas de acetato de celulose. Por outro lado, SADA et al. (1988) estudou membranas densas na faixa de 55 a 124 µm e verificou uma tendência linear entre a pressão e a permeabilidade de CO<sub>2</sub>, não identificando uma permeabilidade superior a 10 Barrer até 30 bar de pressão de alimentação. Um comportamento intermediário foi observado por HOUDE et al. (1996) em que é verificado um aumento acentuado, mas que somente é expressivo a partir de 45 bar. Algumas hipóteses podem ser feitas para essa discrepância a partir de algumas comparações com a literatura. Recentemente, NGUYEN et al. (2020) verificou que há uma correlação entre a espessura do filme de acetato de celulose e sua cristalinidade. Como a cristalinidade promove resistência ao transporte difusivo, é possível que os picos encontrados no DRX nas membranas obtidas retardem o efeito da plastificação do material. Outra hipótese considerada está relacionada a espessura do filme. Enquanto DONOHUE et al. (1989) e MUBASHIR et al. (2021) trabalharam com membranas anisotrópicas com espessura efetivas menores que 1µm, SADA et al. (1988) e HOUDE et al. (1996) utilizaram membranas densas na faixa de 55 a 124 µm. Assim, é válido supor que a plastificação torne-se mais evidente em espessuras efetivamente menores, na faixa dos nanômetros.

A dispersão dos dados de permeabilidade de cada gás é o ponto chave para interpretação do desempenho das membranas obtidas. A membrana pura de acetato de celulose apresenta a maior dispersão dos dados de permeação devido, principalmente, a variação de 6 a 17 Barrer de permeabilidade de CO<sub>2</sub>. O efeito de barreira ao transporte de gás pela inserção de nanocargas é

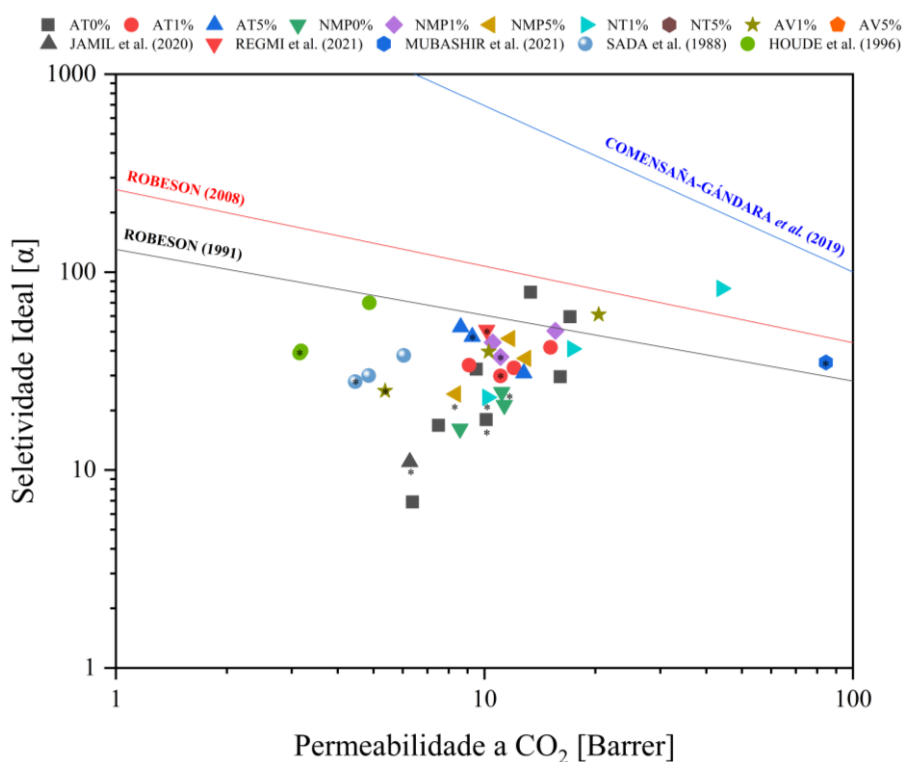
verificada, pois as membranas de matriz mista apresentaram maior resistência a variações de permeabilidade com o aumento da pressão.

A partir das caracterizações morfológicas disponíveis, MEV e DRX, foi possível concluir que as membranas apresentavam um bom grau de dispersão, conferindo um forte indicativo para a morfologia esfoliada. Além disso, o DMA via atestou um aumento na temperatura de transição vítrea, demonstrando maior resistência térmica do material. No entanto, o RMN-DT promove um contraponto ao informar que o tempo de relaxação da fase móvel aumentou. Como a difusão em polímeros semicristalinos decorre a partir de uma fase amorfa, é possível que a fração de volume livre na MMM seja maior do que no polímero puro, justificando os valores de permeabilidade. Assim, dentre as concentrações empregadas nos compósitos contendo argila, a condição mais promissora é AV1% visto que foi a amostra que teve o melhor efeito de barreira ao restringir a permeabilidade de CO<sub>2</sub> em uma pressão mais elevada.

No caso do grafeno, há dois cenários distintos promovidos pelos solventes empregados. De forma preliminar é necessário ressaltar que, para as membranas obtidas empregando NMP como solvente, o MEV indicou uma seção transversal com morfologia porosa de modo que a espessura efetivamente densa foi superestimada a partir da espessura total do filme e, por consequência, interferindo no cálculo da permeabilidade. Não foram identificados aglomerados de grafeno em nenhum MEV nem picos cristalográficos no DRX, mas a porosidade pode ter gerado uma interface do tipo II em que há o aumento do espaço livre. Essa informação tem coerência quando se observa que a permeabilidade de CH<sub>4</sub> no NMP0% é maior do que na amostra AT0%. Coincidentemente, a inserção de grafeno reduziu a permeabilidade do CH<sub>4</sub>. No entanto, o fator determinante nas membranas preparada com NMP é sua resistência mecânica. Semelhante ao observado por FERRAREZI et al. (2013), o espalhamento da solução polimérica resultou em filmes frágeis que fraturavam com bastante facilidade. Por esse motivo, não foi possível realizar os ensaios de tração-deformação. Essa fragilidade pode ser observada também na redução da T<sub>g</sub>, indicando a redução da cristalinidade e, por consequência, o arranjo estrutural do material.

A **Figura 4.25** mostra os dados de permeabilidade dispersos no gráfico de Robeson. Observa-se que a membrana AT5% apresenta maior efeito de barreira com permeabilidades mais baixas, mas uma seletividade mais alta, enquanto a membrana AT1% apresenta uma permeabilidade a CO<sub>2</sub> mais alta com uma seletividade ligeiramente menor. Cabe ressaltar que foi verificado a presença de aglomerados na amostra AT5% com o pico característico em 26,6° no DRX e placas do grafeno no MEV, indicando baixo grau de dispersão na amostra. A AT1% apresentou a maior T<sub>g</sub> no valor de 217,6 °C e um incremento considerável no módulo de Young e resistência à tração, comprovando a confecção de um material compósito com maior resistência térmica e mecânica. Além disso, o RMN-DT demonstrou o enrijecimento da estrutura molecular do AT1% com o decréscimo nos tempos de relaxação.

Para comparação do desempenho das membranas obtidas nessa dissertação com a literatura, os resultados de permeação com CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estão apresentados na **Figura 4.25**, conforme o Gráfico de ROBESON (1991) e as propostas de revisão ao longo dos anos. Para que o comparativo seja mais coerente entre os materiais, os artigos selecionados apresentam a mesma morfologia de membrana plana isotrópica densa obtida via evaporação por solvente. Nesse contexto, SADA et al. (1988) e HOUDE et al. (1996) representam as membranas poliméricas densas constituídas apenas de acetato de celulose, bastante comuns na década de 1980 e 1990 para a avaliação das propriedades de transporte intrínsecas desse polímero, enquanto JAMIL et al. (2020), REGMI et al. (2021) e MUBASHIR et al. (2021) representam membranas de matriz mista densas de acetato de celulose com bentonita, CeO<sub>2</sub> suportado em óxido de grafeno e estrutura organometálica ZIF-62, respectivamente.



**Figura 4.25** – Comparativo de Desempenho com a Literatura. Os pontos experimentais marcados com (\*) corresponde a dados obtidos abaixo de 10 bar.

Um quesito já mencionado na revisão bibliográfica que deve ser ressaltado está no fato do gráfico de Robeson se limitar a dados de permeação e seletividade ideal. Assim, o fenômeno da plastificação é observado com o deslocamento dos dados experimentais para o quadrante superior direito, o que é perfeitamente ilustrado pela amostra AT0% que cruzam o limite definido por ROBESON (1991).

A permeabilidade da membrana AT0% obtida nesse trabalho é superior as apresentadas por SADA et al. (1988) e HOUDE et al. (1996), mantendo o grau de seletividade. No entanto, é importante considerar que ambos os trabalhos empregaram uma etapa de tratamento térmico após



a evaporação do solvente, além de empregarem uma concentração maior de solvente na solução polimérica precursora. Essas diferenças na metodologia podem ter induzido a formação de uma morfologia mais empacotada com fração de volume livre menor.

Deve-se destacar que todas as membranas produzidas com argila (NT1%, NT5%, AV1% e AV5%) apresentaram um desempenho superior as obtidas por JAMIL et al. (2020). A principal diferença encontrada entre as metodologias está na seleção de solvente e o emprego de tratamento térmico após a etapa de evaporação. A acetona e tetrahidrofurano (THF) são solventes com pressões de vapor semelhantes, logo, é possível inferir que a taxa de evaporação deles sejam próximas. No entanto, para garantir a remoção total do solvente, o autor submeteu os filmes a um banho de água, após um dia da evaporação do solvente e, em seguida, a um aquecimento a 70°C por doze horas. A etapa de tratamento térmico é conhecida por afetar a microestrutura de membranas ao reduzir o espaço intramolecular entre as cadeias laterais, resultando em uma redução na permeabilidade que pode estar associado a um aumento na seletividade. Essa modificação estrutural é atribuída a conversão de ligações de hidrogênio intramolecular para intermolecular no caso de membranas de acetato de celulose (HOEK, TARABARA, 2013; SU et al., 2010).

As membranas de grafeno com acetona (AT15 e AT5%) apresentaram um desempenho bem próximo da encontrada por REGMI et al. (2021), que contém CeO<sub>2</sub>/GO, mas apresentam uma permeabilidade aproximadamente dez vezes inferior àquelas verificadas em membranas com estruturas organometálicas.

A **Tabela 4.5** resume todos os resultados experimentais obtidos nessa dissertação, confrontando as quatro condições avaliadas: argila natural, argila ativada e grafeno em acetona, além de grafeno em NMP.

O primeiro conjunto de resultados pode ser agrupado em caracterizações morfológicas a partir das técnicas de Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Essas técnicas permitiram identificar a morfologia da superfície e seção transversal das membranas, além de verificar a eficácia da dispersão das nanopartículas ao longo da matriz polimérica. Todas as membranas produzidas podem ser classificadas como isotrópicas densas, excetuando aquelas cujo solvente empregado foi o NMP. Nesse caso, como o solvente é higroscópico evidenciou-se absorção de água durante o processo de secagem a absorção de água, refletindo na formação de poros ao longo da seção transversal. Como a superfície é densa, essas membranas são classificadas como anisotrópicas densas integrais. Outro ponto relevante está associado a dispersão do grafeno e argila. É possível afirmar que um grau de dispersão satisfatório foi obtido em todas as membranas com 1% de preenchimento inorgânico (AT1%, NMP1%, NT1% e AV1%) devido a ausência de picos característicos desses materiais no DRX. Além disso, não foram encontrados tactóides nas fotomicrografias dessas amostras, corroborando com a hipótese de uma morfologia delamelada

ou parcialmente esfoliada. Essa conjuntura é um bom indicativo de compatibilidade entre os materiais.

O segundo conjunto de resultados é agrupado como caracterizações químicas a partir das técnicas espectroscópicas como infravermelho (FTIR) e RAMAN, além dos ensaios de sorção. O terceiro grupo de resultados consiste nas caracterizações térmicas e mecânicas, representadas pelo DMA e Curva de Tração-Deformação. Por fim, há os ensaios de desempenho em permeação de gás.

**Tabela 4.5 – Resumo dos Dados Obtidos**

<b>Técnica</b>	<b>Informação</b>	<b>Argila Natural</b>	<b>Argila Ativada</b>	<b>Grafeno em AT</b>	<b>Grafeno no NMP</b>
DTP	d <sub>50</sub>	7,06 µm	26,46 µm	2,47 µm	3,84 µm
DRX	Picos Cristalográficos das Cargas	Presente em Baixa Intensidade apenas na NT5%	Presente em Baixa Intensidade	Presente	Presente em Baixa Intensidade
MEV	Aglomerados	Ausentes	Ausentes	Presentes em AT5%	Ausente
	Morfologia	Aumento da Rugosidade Seção Transversal Densa	Aumento da Rugosidade Seção Transversal Densa	Seção Transversal Densa	Seção Transversal Porosa
FTIR	Intensidade Relativa	Redução das bandas de absorção de C=O, C-H, C-O e O-H (polímero) e Si-OH, Si-O-Si (argila)		Redução das bandas de absorção de C=O, C-H, C-O e O-H (polímero). Grafeno não reativo no IV.	
RAMAN	Intensidade Relativa	Fluorescência elevada da amostra inviabilidade o uso da técnica.		Sem deslocamento aparente entre as bandas de absorção característica de cada material.	
DMA	Temperatura de Transição Vítrea	215,7°C (NT1%)	215,3°C (AV1%)	217,6°C (AT1%) Tanδ inalterada	210,1°C (NMP5%) Redução da tanδ
RMN-DT	Enrijecimento da Cadeia Polimérica	Pouca ou nenhuma redução no tempo de relaxação das fases rígida, semirrígida e móvel.		Redução do tempo de relaxação da fase móvel	Tempo de relaxação da fase móvel inalterado.
Ensaio de Tração	Módulo de Young	2,04 GPa (NT5%)	2,01 GPa (AV1%)	1,72 GPa (AT1%)	Amostra Frágil
	Resistência à Tração	42,7 GPa (NT1%)	44,2 MPa (AV1%)	41,0 GPa (AT1%)	Amostra Frágil
Ensaio de Sorção	Afinidade a CO <sub>2</sub>	-	-	Redução no Coeficiente de Sorção	-
Permeação Ideal	Permeabilidade	Queda na Permeabilidade	Queda na Permeabilidade	Queda na Permeabilidade	Aumento na Permeabilidade
	Seletividade	Queda na Seletividade	Queda na Seletividade	Aumento na Seletividade	Queda na Seletividade

## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O estudo de membranas para permeação de gás é uma área com bastante investimento tanto na área acadêmica quanto industrial que vem se estabelecendo como uma tecnologia versátil facilmente adaptável as condições operacionais e carga de alimentação.

Esse trabalho buscou avaliar sistemas de matriz mista empregando o diacetato de celulose como polímero base e o grafeno e bentonita como potenciais nanocargas para a captura de CO<sub>2</sub> do Gás Natural, representando pelo CH<sub>4</sub>. O objetivo principal dessa dissertação consistiu em avaliar se os parâmetros de desempenho como permeabilidade e seletividade foram aprimorados conforme a inserção desses materiais inorgânicos.

É possível afirmar que um grau de dispersão satisfatório foi obtido em todas as membranas com 1% de preenchimento inorgânico (AT1%, NMP1%, NT1% e AV1%) devido à ausência de picos característicos desses materiais no DRX. Além disso, não foram encontrados tactóides nas fotomicrografias dessas amostras, corroborando com a hipótese de uma morfologia delamelada ou parcialmente esfoliada. Essa conjuntura é um bom indicativo de compatibilidade entre os materiais.

O RMN se provou como uma técnica bastante valiosa ao informar a mobilidade das frações rígidas, semirrígida e móvel dos nanocompósitos. O grafeno em acetona promoveu o enrijecimento do polímero a partir da redução do tempo de relaxação da fase móvel enquanto a argila apenas alterou ligeiramente a composição das frações, sem interferir no tempo de relaxação. As técnicas espectroscópicas como infravermelho (FTIR) e RAMAN, além dos ensaios de sorção permitiram avaliar se houve alterações nas ligações químicas entre os materiais, indicando eventuais pontos de interação ou influência. O emprego de duas técnicas espectroscópicas se justificou pela natureza do grafeno que é inativo no FTIR e a argila que apresenta um forte fenômeno de fluorescência no RAMAN. No FTIR, foi verificado a redução das bandas de absorção de C=O, C-H, C-O e O-H presentes no acetato de celulose em todos os materiais, além das bandas referentes a Si-OH e Si-O-Si presente na bentonita. No caso do RAMAN para as amostras de grafeno, não foi observado deslocamento aparente em nenhuma das bandas de absorção. Por fim, o ensaio de sorção ratificou o efeito de barreira promovido pelo grafeno, conforme esperado pela literatura, pela redução do coeficiente de sorção nos compósitos.

O ensaio de tração comprovou a capacidade da argila e do grafeno em aumentar a resistência de todos os nanocompósitos, mas esse ganho em propriedade é limitado a uma faixa de baixos teores de carga, conforme observado ao comparar a maioria das amostras com 1% e 5%. Esse efeito também coincide com os resultados encontrados para a temperatura de transição vítrea uma vez que as maiores variações da T<sub>g</sub> foram encontradas nas amostras AT1%, NMP1%, NT1% e AV1%.

A adição de grafeno ou de argila não foram capazes de eliminar o efeito da plastificação, mas observou-se uma redução significativa na solubilidade e permeabilidade do CO<sub>2</sub> em pressões elevadas. Entretanto, no caso das membranas obtidas com argila, houve condições cuja permeabilidade de CO<sub>2</sub> excedeu o valor encontrado na membrana de controle, indicando que a inserção da argila ocasionou a formação de caminhos preferenciais. Por outro lado, o grafeno foi capaz de limitar a amplitude dos efeitos da plastificação, uma vez que a variação de permeabilidade com a pressão nas amostras AT1% e AT5% foram menores que a variação na membrana de controle.

A partir de os resultados apresentados é possível inferir que o grafeno é, de fato, um material com potencial na área de membranas para permeação de gás, capaz de influenciar a organização estrutural do acetato de celulose, alterando suas propriedades de transporte. Por outro lado, a argila não apresentou uma boa afinidade com o polímero resultando em nanocompósitos de qualidade inferior quanto ao transporte seletivo de gás, mas obteve resultados mecânicos superiores aos obtidos com o grafeno.

Ao longo da pesquisa alguns questionamentos foram elaborados, mas, devido ao escopo proposto, não puderem ser abordados e, portanto, tornam-se recomendações para o desenvolvimento de estudo futuros com membranas de matriz mista:

- Avaliação em faixas menores de preenchimentos inorgânicos como observados em membranas na nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) em outros artigos disponíveis na literatura como SHI et al. (2017), AHMED et al. (2021) e WANG et al. (2016);
- Modificações na metodologia de preparo das membranas de matriz mista, empregando uma classificação melhor das partículas via centrifugação, por exemplo, conforme proposto por GAO et al. (2023) e DENG et al. (2016).
- Melhorar metodologia de preparo com outros solventes com elevado ponto de ebulição como NMP para elaboração de um material mais resistente ao manuseio;
- Estudo de membranas de matriz mista anisotrópicas densas integrais, empregando o método primeiramente proposto por LOEB e SOURIRAJAN (1963). Conforme a correlação sugerida por NGUYEN et al. (2020), a espessura efetiva está correlacionada com cristalização do polímero e suas propriedades de transporte. Assim, a plastificação pode ser mais evidente em espessura mais finas, comumente encontradas em membranas obtidas por inversão de fases em banho de precipitação;
- Estudo em condições de mistura binária para avaliação do desempenho real das membranas de matriz mista em questões de permeabilidade e seletividade.

## CAPÍTULO 6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHOUNDONG, C. S. K., BHUWANIA, N., BURGESS, S. K., *et al.* "Silane modification of cellulose acetate dense films as materials for acid gas removal", **Macromolecules**, v. 46, n. 14, p. 5584–5594, 23 jul. 2013a. DOI: 10.1021/ma4010583. .

ACHOUNDONG, C. S. K., BHUWANIA, N., BURGESS, S. K., *et al.* "Silane modification of cellulose acetate dense films as materials for acid gas removal", **Macromolecules**, v. 46, n. 14, p. 5584–5594, 23 jul. 2013b. DOI: 10.1021/ma4010583. .

AGARWAL, U. P. **Analysis of cellulose and lignocellulose materials by raman spectroscopy: A review of the current status.** *Molecules*. [S.l.], MDPI AG. , 2019

AHMED, D. F., ISAWI, H., BADWAY, N. A., *et al.* "Graphene oxide incorporated cellulose triacetate/cellulose acetate nanocomposite membranes for forward osmosis desalination", **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 3, 1 mar. 2021a. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.102995. .

AHMED, D. F., ISAWI, H., BADWAY, N. A., *et al.* "Graphene oxide incorporated cellulose triacetate/cellulose acetate nanocomposite membranes for forward osmosis desalination", **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 3, 1 mar. 2021b. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.102995. .

AKBARZADEH, E., SHOCKRAVI, A., VATANPOUR, V. "High performance compatible thiazole-based polymeric blend cellulose acetate membrane as selective CO<sub>2</sub> absorbent and molecular sieve", **Carbohydrate Polymers**, v. 252, 15 jan. 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117215. .

ALCHEIKHHAMDON, Y., HOORFAR, M. **Natural gas purification from acid gases using membranes: A review of the history, features, techno-commercial challenges, and process intensification of commercial membranes.** *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. [S.l.], Elsevier B.V. , 2017

ALQAHEEM, Y., ALOMAIR, A. A. "Microscopy and spectroscopy techniques for characterization of polymeric membranes", **Membranes**, v. 10, n. 2, 1 fev. 2020. DOI: 10.3390/MEMBRANES10020033. .

ANG, M. B. M. Y., DEVANADERA, K. P. O., DUENA, A. N. R., *et al.* "Modifying cellulose acetate mixed-matrix membranes for improved oil-water separation: Comparison between sodium and organo-montmorillonite as particle additives", **Membranes**, v. 11, n. 2, p. 1–12, 1 fev. 2021a. DOI: 10.3390/membranes11020080. .

ANP. **Dados estatísticos da ANP**. 27 set. 2024. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos/dados-estatisticos>. Acesso em: 21 out. 2024.

ARANGA RAJU, A. P. **Production and Applications of Graphene and Its Composites**. 2017. The University of Manchester, 2017. Disponível em: <https://research.manchester.ac.uk/en/studentTheses/production-and-applications-of-graphene-and-its-composites>. Acesso em: 11 jul. 2024.

ATALLA, R. H., NAGEL, S. C. "Laser-induced fluorescence in cellulose", **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 19, p. 1049, 1972. DOI: 10.1039/c39720001049. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=c39720001049>.

ATILHAN, M., ATILHAN, S., ULLAH, R., *et al.* "High-pressure methane, carbon dioxide, and nitrogen adsorption on amine-impregnated porous montmorillonite nanoclays", **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 8, p. 2749–2760, 11 ago. 2016a. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00134. .

**Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008. Disponível em: <https://biblioteca.aneel.gov.br/acervo/detalhe/9546>. Acesso em: 21 out. 2024.

BAKER, R. W. **Future directions of membrane gas separation technology**. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. [S.l.], American Chemical Society. , 20 mar. 2002

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. [S.l.], Wiley, 2012. Disponível em: <https://www.doi.org/10.1002/9781118359686>. Acesso em: 4 jan. 2024.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. [S.l.], Wiley, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119686026>.

BAKER, R. W., LOKHANDWALA, K. **Natural gas processing with membranes: An overview**. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. [S.l.: s.n.]. , 2 abr. 2008

BARBOSA, R. F., HABERT, A. C., BORGES, C. P. "A Low-Cost Dual Layer Deca-Dodecasil 3 Rhombohedral-Alumina Hollow Fiber for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation", **Materials Research**, v. 27, 26 jan. 2024. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2023-0430. .

BARRER, R. M., JAMES, S. D. "Electrochemistry Of Crystal—Polymer Membranes. Part II. Membrane Potentials", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 421–427, 1 abr. 1960. DOI: 10.1021/j100833a011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100833a011>.

BATISTA, A. P., MENEZES, ; R R, MARQUES, ; L N, *et al.* "Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB", p. 64–71, 2009. Disponível em: [www.dema.ufcg.edu.br/revista](http://www.dema.ufcg.edu.br/revista).

BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G. "Membrane gas separation: A review/state of the art", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 10, p. 4638–4663, 20 maio 2009. DOI: 10.1021/ie8019032. .

BUNTJAKOV, A. S., AVERYANOVA, V. M. **THE STRUCTURE OF SOLUTIONS AND FILMS OF CELLULOSE ACETATE.** . [S.l: s.n.], 1972.

**Caderno 2. Pesquisa e Produção Mineral - Volume II.** . [S.l: s.n.], [S.d.]. Disponível em: [https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/pnm-2050/estudos/caderno-2-pesquisa-e-producao-mineral/EstudosMSWordPNM2050Caderno220221116\\_Vol.II.pdf](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/pnm-2050/estudos/caderno-2-pesquisa-e-producao-mineral/EstudosMSWordPNM2050Caderno220221116_Vol.II.pdf). Acesso em: 16 out. 2024.

CANDIDO, R. G., GODOY, G. G., GONÇALVES, A. "Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse", **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 280–289, 1 jul. 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.057. .

CHAWLA, M., SAULAT, H., MASOOD KHAN, M., *et al.* **Membranes for CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation.** **Chemical Engineering and Technology.** [S.l.], Wiley-VCH Verlag. , 1 fev. 2020

CHEE, S. S., JAWAID, M. "The effect of bi-functionalized MMT on morphology, thermal stability, dynamic mechanical, and tensile properties of epoxy/organoclay nanocomposites", **Polymers**, v. 11, n. 12, 1 dez. 2019. DOI: 10.3390/polym11122012. .

CHEN, S., WANG, Q., ZHANG, M., *et al.* "Scalable production of thick graphene film for next generation thermal management application", **Carbon**, v. 167, p. 270–277, 15 out. 2020a. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.030. .

CHERIFI, Z., ZAOUI, A., BOUKOUSSA, B., *et al.* "Ultrasound-promoted preparation of cellulose acetate/organophilic clay bio-nanocomposites films by solvent casting method", **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 2, p. 1831–1843, 1 fev. 2023a. DOI: 10.1007/s00289-022-04129-x.



CHUNG, T. S., JIANG, L. Y., LI, Y., *et al.* **Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. Progress in Polymer Science (Oxford).** [S.l.: s.n.], abr. 2007

COMESAÑA-GÁNDARA, B., CHEN, J., BEZZU, C. G., *et al.* "Redefining the Robeson upper bounds for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity", **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 9, p. 2733–2740, 2019. DOI: 10.1039/C9EE01384A. .

CUCINELLI NETO, R. P., DA ROCHA RODRIGUES, E. J., BRUNO TAVARES, M. I. "Proton NMR relaxometry as probe of gelatinization, plasticization and montmorillonite-loading effects on starch-based materials", **Carbohydrate Polymers**, v. 182, p. 123–131, 15 fev. 2018a. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861717312973>.

CZICHOS, H., SAITO, T., SMITH, L. (Org.). **Springer Handbook of Materials Measurement Methods.** Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8>. Acesso em: 22 maio 2024.

DA SILVA, M. P., BEIRA, M. J., NOGUEIRA, I. D., *et al.* "Tailoring the Selective Permeation Properties of Asymmetric Cellulose Acetate/Silica Hybrid Membranes and Characterisation of Water Dynamics in Hydrated Membranes by Deuterium Nuclear Magnetic Resonance", **Membranes**, v. 12, n. 6, 1 jun. 2022. DOI: 10.3390/membranes12060559. .

DAIRI, N., FERFERA-HARRAR, H., RAMOS, M., *et al.* "Cellulose acetate/AgNPs-organoclay and/or thymol nano-biocomposite films with combined antimicrobial/antioxidant properties for active food packaging use", **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 508–523, 1 jan. 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.042. .

DAS, S., PRATEEK, SHARMA, P., *et al.* **A review on clay exfoliation methods and modifications for CO<sub>2</sub> capture application. Materials Today Sustainability.** [S.l.], Elsevier Ltd. , 1 set. 2023

DENG, S., QI, X. dong, ZHU, Y. ling, *et al.* "A facile way to large-scale production of few-layered graphene via planetary ball mill", **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 34, n. 10, p. 1270–1280, 1 out. 2016. DOI: 10.1007/s10118-016-1836-y. .

DERDAR, H., MITCHELL, G. R., CHAIBEDRAA, S., *et al.* "Synthesis and Characterization of Copolymers and Nanocomposites from Limonene, Styrene and Organomodified-Clay Using Ultrasonic Assisted Method", **Polymers**, v. 14, n. 14, 1 jul. 2022. DOI: 10.3390/polym14142820. .

DONOHUE, M. D., MINHAS, B. S., LEE, S. Y. **PERMEATION BEHAVIOR OF CARBON DIOXIDE-METHANE MIXTURES IN CELLULOSE ACETATE MEMBRANES\***. **Journal of Membrane Science**. [S.l.], Elsevier Science Publishers B.V, 1989.

ECKERT, A., ABBASI, M., MANG, T., *et al.* "Structure, Mechanical Properties, and Dynamics of Polyethylenoxide/Nanoclay Nacre-Mimetic Nanocomposites", **Macromolecules**, v. 53, n. 5, p. 1716–1725, 10 mar. 2020. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01931. .

EL-OKAZY, M. A., LIU, L., JUNK, C. P., *et al.* "Gas separation performance of copolymers of perfluoro(butenyl vinyl ether) and perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole)", **Journal of Membrane Science**, v. 634, 15 set. 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119401. .

FERFERA-HARRAR, H., DAIRI, N. "Elaboration of cellulose acetate nanobiocomposites using acidified gelatin-montmorillonite as nanofiller: Morphology, properties, and biodegradation studies", **Polymer Composites**, v. 34, n. 9, p. 1515–1524, set. 2013. DOI: 10.1002/pc.22440. .

FERFERA-HARRAR, H., DAIRI, N. "Green nanocomposite films based on cellulose acetate and biopolymer-modified nanoclays: studies on morphology and properties", **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 23, n. 12, p. 917–931, 25 nov. 2014a. DOI: 10.1007/s13726-014-0286-z. .

FERRAREZI, M. M. F., RODRIGUES, G. V., FELISBERTI, M. I., *et al.* "Investigation of cellulose acetate viscoelastic properties in different solvents and microstructure", **European Polymer Journal**, v. 49, n. 9, p. 2730–2737, set. 2013. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.06.007. .

FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., *et al.* "Raman spectrum of graphene and graphene layers", **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401. .

GAO, Z., LI, Y., HUANG, P., *et al.* "Graphene nanoplatelet/cellulose acetate film with enhanced antistatic, thermal dissipative and mechanical properties for packaging", **Cellulose**, v. 30, n. 7, p. 4499–4509, 1 maio 2023a. DOI: 10.1007/s10570-023-05155-2. .

GAO, Z., LI, Y., HUANG, P., *et al.* "Graphene nanoplatelet/cellulose acetate film with enhanced antistatic, thermal dissipative and mechanical properties for packaging", **Cellulose**, v. 30, n. 7, p. 4499–4509, 1 maio 2023b. DOI: 10.1007/s10570-023-05155-2. .

GEORGE, G., BHORIA, N., ALHALLAQ, S., *et al.* **Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. Separation and Purification Technology**. [S.l.], Elsevier. , 28 jan. 2016

GHASEMINEZHAD, S. M., BARIKANI, M., SALEHIRAD, M. "Development of graphene oxide-cellulose acetate nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination", **Composites Part B: Engineering**, v. 161, p. 320–327, 15 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.10.079. .

GÓMEZ-POZUELO, G., SANZ-PÉREZ, E. S., ARENCIBIA, A., *et al.* "CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized clays", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, p. 38–47, 1 jul. 2019a. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.03.012. .

GÓMEZ-POZUELO, G., SANZ-PÉREZ, E. S., ARENCIBIA, A., *et al.* "CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized clays", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, p. 38–47, 1 jul. 2019b. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.03.012. .

GOPIRAMAN, M., FUJIMORI, K., ZEESHAN, K., *et al.* "Structural and mechanical properties of cellulose acetate/graphene hybrid nanofibers: Spectroscopic investigations", **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 6, p. 554–563, jun. 2013a. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.52. .

GOPIRAMAN, M., FUJIMORI, K., ZEESHAN, K., *et al.* "Structural and mechanical properties of cellulose acetate/graphene hybrid nanofibers: Spectroscopic investigations", **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 6, p. 554–563, jun. 2013b. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.52. .

GOPIRAMAN, M., FUJIMORI, K., ZEESHAN, K., *et al.* "Structural and mechanical properties of cellulose acetate/graphene hybrid nanofibers: Spectroscopic investigations", **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 6, p. 554–563, jun. 2013c. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.52. .

GUO, F., ARYANA, S., HAN, Y., *et al.* **A review of the synthesis and applications of polymer-nanoclay composites. Applied Sciences (Switzerland)**. [S.l.], MDPI AG. , 19 set. 2018

GUTHAUSEN, G., RÄNTZSCH, V., BIQUET, C., *et al.* "Investigation of polymer-filler interactions in TiO<sub>2</sub>-filled poly(n-alkyl methacrylates) by low-field NMR relaxometry", **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 215, n. 9, p. 851–858, 2014. DOI: 10.1002/macp.201400017. .

HABERT, A., BORGES, C., NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro, E-Papers, 2006.

HASHEMIFARD, S. A., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T. "Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> removal", **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 316–325, 15 maio 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.063. .

HEINZE, T., EL SEOUD, O. A., KOSCHELLA, A. **Cellulose Derivatives**. Cham, Springer International Publishing, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1>. Acesso em: 6 ago. 2024. (Springer Series on Polymer and Composite Materials).

HERNANDEZ, Y., LOTYA, M., RICKARD, D., *et al.* "Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery", **Langmuir**, v. 26, n. 5, p. 3208–3213, 2 mar. 2010. DOI: 10.1021/la903188a. .

HOEK, E. M. V., TARABARA, V. V. **Encyclopedia of Membrane Science and Technology**. [S.l.], Wiley, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118522318>.

HOUDE, A. Y., KRISHNAKUMAR, B., CHARATI, S. G., *et al.* "Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 13, p. 2181–2192, 26 dez. 1996a. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19961226)62:13<2181::AID-APP1>3.0.CO;2-F. .

HU, Q., GU, H., WANG, C., *et al.* "A method of improving the dispersion of graphene nanoplatelets in cellulose acetate based composite", **Polymers and Polymer Composites**, v. 30, 1 maio 2022. DOI: 10.1177/09673911221103419. .

JAMIL, A., ZULFIQAR, M., ARSHAD, U., *et al.* "Development and Performance Evaluation of Cellulose Acetate-Bentonite Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub> Separation", **Advances in Polymer Technology**, v. 2020, 2020a. DOI: 10.1155/2020/8855577. .

JEON, G. W., AN, J. E., JEONG, Y. G. "High performance cellulose acetate propionate composites reinforced with exfoliated graphene", **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3412–3418, dez. 2012. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.01.023. .

KABASCI, S. (Org.). **Bio-Based Plastics: Materials and Applications**. [S.l.], Wiley, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118676646>.

KAMIDE, K., OKAJIMA, K., SAITO, M. **Nuclear Magnetic Resonance Study of Thermodynamic Interaction between Cellulose Acetate and Solvent**. *Polymer Journal*. [S.l: s.n.], 1981.

KAMIDE, K., SAITO, M. **Thermal Analysis of Cellulose Acetate Solids with Total Degrees of Substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92**. *Polymer Journal*. [S.l: s.n.], 1985.

KOROS, W. J., FLEMING, G. K. "Membrane-based gas separation", *Journal of Membrane Science*, v. 83, n. 1, p. 1–80, ago. 1993. DOI: 10.1016/0376-7388(93)80013-N. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037673889380013N>.

KOTAL, M., BHOWMICK, A. K. **Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges**. *Progress in Polymer Science*. [S.l.], Elsevier Ltd. , 1 dez. 2015

LAN, T., KAVIRATNA, P. D., PINNAVAIA, T. J. "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, v. 7, n. 11, p. 2144–2150, 1 nov. 1995. DOI: 10.1021/cm00059a023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00059a023>.

LEE, W. G., KIM, D. Y., KANG, S. W. "Porous Cellulose Acetate by Specific Solvents with Water Pressure Treatment for Applications to Separator and Membranes", *Macromolecular Research*, v. 26, n. 7, p. 630–633, 1 jul. 2018. DOI: 10.1007/s13233-018-6091-3. .

LI, J., WANG, S., NAGAI, K., *et al.* "Effect of polyethyleneglycol (PEG) on gas permeabilities and permselectivities in its cellulose acetate (CA) blend membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 138, n. 2, p. 143–152, jan. 1998. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00212-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738897002123>.

LI, N. N., FANE, A. G., HO, W. S. W., *et al.* (Org.). **Advanced Membrane Technology and Applications**. [S.l.], Wiley, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470276280>.

LIU, Lei, SHEN, Z., LIANG, S., *et al.* "Graphene for reducing bubble defects and enhancing mechanical properties of graphene/cellulose acetate composite films", *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 1, p. 321–328, jan. 2014a. DOI: 10.1007/s10853-013-7708-8. .

LIU, Liang, DOHERTY, C. M., RICCI, E., *et al.* "The influence of propane and n-butane on the structure and separation performance of cellulose acetate membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 638, 15 nov. 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119677. .

LIU, Y., LIU, Z., MORISATO, A., *et al.* "Natural gas sweetening using a cellulose triacetate hollow fiber membrane illustrating controlled plasticization benefits", **Journal of Membrane Science**, v. 601, 1 mar. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117910. .

LOEB, S., SOURIRAJAN, S., "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane". [S.l: s.n.], 1963. p. 117–132. DOI: 10.1021/ba-1963-0038.ch009.

LUZ, A. B. da, LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro, [s.n.], 2008. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>. Acesso em: 13 out. 2024.

MALARD, L. M., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., *et al.* **Raman spectroscopy in graphene**. **Physics Reports**. [S.l: s.n.], , abr. 2009

MOGHADASSI, A. R., RAJABI, Z., HOSSEINI, S. M., *et al.* "Fabrication and modification of cellulose acetate based mixed matrix membrane: Gas separation and physical properties", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 1050–1060, 25 maio 2014. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.042. .

MOGHISEH, M., SAFARPOUR, M., BARZIN, J. "Cellulose acetate membranes fabricated by a combined vapor-induced/wet phase separation method: morphology and performance evaluation", **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 29, n. 11, p. 943–956, 1 nov. 2020. DOI: 10.1007/s13726-020-00847-z. .

MOORE, T. T., KOROS, W. J. "Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes", **Journal of Molecular Structure**, v. 739, n. 1–3, p. 87–98, 4 abr. 2005. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.05.043. .

MOTAWIE, A. M., MADANY, M. M., EL-DAKRORY, A. Z., *et al.* "Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers", **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, n. 3, p. 331–338, 1 set. 2014. DOI: 10.1016/j.ejpe.2014.08.009. .

MUBASHIR, M., DUMÉE, L. F., FONG, Y. Y., *et al.* "Cellulose acetate-based membranes by interfacial engineering and integration of ZIF-62 glass nanoparticles for CO<sub>2</sub> separation", **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, 5 ago. 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125639. .

MUBASHIR, M., YEONG, Y. F., LAU, K. 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, p. 140–151, jun. 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.01.038. .

MUKADDAM, M., LITWILLER, E., PINNAU, I. "Pressure-dependent pure- and mixed-gas permeation properties of Nafion®", **Journal of Membrane Science**, v. 513, p. 140–145, 1 set. 2016. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.04.042. .

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht, Springer Netherlands, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>. Acesso em: 4 jan. 2024.

MULDER, Marcel. **Basic principles of membrane technology**. [S.l.], Kluwer Academic Publishers, 20031996.

NETO, W., MARCONCINI, J. M. "NANOCOMPÓSITOS DE FILMES DE ACETATO DE CELULOSE E CLOISITE 20A". 2017. **Anais [...]** [S.l.], Embrapa, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1081287/nanocompositos-de-filmes-de-acetato-de-celulose-e-cloisite-20a>. Acesso em: 19 out. 2024.

NGUYEN, H., HSIAO, M. Y., NAGAI, K., *et al.* "Suppressed crystallization and enhanced gas permeability in thin films of cellulose acetate blends", **Polymer**, v. 205, 28 set. 2020a. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122790. .

NGUYEN, H., WANG, M., HSIAO, M. Y., *et al.* "Suppression of crystallization in thin films of cellulose diacetate and its effect on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation properties", **Journal of Membrane Science**, v. 586, p. 7–14, 15 set. 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.05.039. .

NOKAB, M. E. H. El, HABIB, M. H., ALASSMY, Y. A., *et al.* **Solid State NMR a Powerful Technique for Investigating Sustainable/Renewable Cellulose-Based Materials**. **Polymers**. [S.l.], MDPI. , 1 mar. 2022

NOUSIR, S., ARUS, V. A., SHIAO, T. C., *et al.* "Organically modified activated bentonites for the reversible capture of CO<sub>2</sub>", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 290, 1 dez. 2019. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109652. .

NOVO, B. de L., BRASILEIRO, F. de A. G., BARBATO, C. N., *et al.* "TECHNOLOGICAL EVALUATION OF CUBATI/BRAZIL MONTMORILLONITE / AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA MONTMORILLONITA DE CUBATI/BRASIL", **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 1, p. 5203–5222, 2021a. DOI: 10.34117/bjdv7n1-352. .

PAGNONCELLI LORANDI, N., ODILA HILÁRIO CIOFFI, M., ORNAGHI JR., H. "Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos", **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 1, p. 48, 2 abr. 2016. DOI: 10.18226/23185279.v4iss1p48. Disponível em: [http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/view/4136/pdf\\_561](http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/view/4136/pdf_561).

PANDEY, P., CHAUHAN, R. S. "Membranes for gas separation", **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 6, p. 853–893, ago. 2001. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00009-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670001000090>.

PARK, H. M., LIANG, X., MOHANTY, A. K., *et al.* "Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites", **Macromolecules**, v. 37, n. 24, p. 9076–9082, 30 nov. 2004a. DOI: 10.1021/ma048958s. .

PARK, H. M., MOHANTY, A. K., DRZAL, L. T., *et al.* "Effect of sequential mixing and compounding conditions on cellulose acetate/layered silicate nanocomposites", **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 1, p. 27–35, jan. 2006. DOI: 10.1007/s10924-005-8704-0. .

PATEL, H. A., SOMANI, R. S., BAJAJ, H. C., *et al.* **Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. Bull. Mater. Sci.** [S.l.: s.n.], 2006.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L., WIEWIÓRA, A., DRAPALA, J., *et al.* "The effect of sonication on dioctahedral and trioctahedral micas", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 1, p. 61–67, jan. 2006. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.12.001. .

PINTO, A. M., CABRAL, J., TANAKA, D. A. P., *et al.* "Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films", **Polymer International**, v. 62, n. 1, p. 33–40, 2013a. DOI: 10.1002/pi.4290. .

PRAKASH, J., VENKATAPRASANNA, K. S., BHARATH, G., *et al.* "In-vitro evaluation of electrospun cellulose acetate nanofiber containing Graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/Curcumin for wound healing application", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, 20 out. 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127166. .

PULEO, A. C., PAUL, D. R., KELLEY, S. S. **THE EFFECT OF DEGREE OF ACETYLTATION ON GAS SORPTION AND TRANSPORT BEHAVIOR IN CELLULOSE ACETATE. Journal of Membrane Science.** [S.l.], Elsevier Science Publishers B.V, 1989a.



RANGAPPA, S. M., PARAMESWARANPILLAI, J., AYYAPPAN, V., *et al.* (Org.). **Innovations in Graphene-Based Polymer Composites**. [S.l.], Elsevier, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20200005050>. Acesso em: 5 mar. 2024.

RAZA, A., ASKARI, M., LIANG, C. Z., *et al.* "Advanced multiple-layer composite CTA/CDA hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> separations", **Journal of Membrane Science**, v. 625, 1 maio 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119124. .

RAZA, A., FARRUKH, S., HUSSAIN, A., *et al.* "Performance analysis of blended membranes of cellulose acetate with variable degree of acetylation for co<sub>2</sub>/ch<sub>4</sub> separation", **Membranes**, v. 11, n. 4, 1 abr. 2021a. DOI: 10.3390/membranes11040245. .

REGMI, C., ASHTIANI, S., SOFER, Z., HRDLIČKA, Z., *et al.* "CeO<sub>2</sub>-blended cellulose triacetate mixed-matrix membranes for selective CO<sub>2</sub> separation", **Membranes**, v. 11, n. 8, 1 ago. 2021a. DOI: 10.3390/membranes11080632. .

REGMI, C., ASHTIANI, S., SOFER, Z., FRIESS, K. "Improved co<sub>2</sub>/ch<sub>4</sub> separation properties of cellulose triacetate mixed-matrix membranes with ceo<sub>2</sub>@go hybrid fillers", **Membranes**, v. 11, n. 10, 1 out. 2021a. DOI: 10.3390/membranes11100777. .

REID, C. E., BRETON, E. J. **Water and Ion Flow Across Cellulosic Membranes\***. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**. [S.l: s.n.], 1959a.

ROBERSON, C. (Org.). **Cellulose Acetate: Properties, Uses and Preparation**. [S.l.], Nova Science Publishers, Inc., 2019.

ROBESON, L. M. "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", **Journal of Membrane Science**, v. 62, n. 2, p. 165–185, out. 1991. DOI: 10.1016/0376-7388(91)80060-J. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037673889180060J>.

ROBESON, L. M. "The upper bound revisited", **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 15 jul. 2008. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.030. .

RODRÍGUEZ, F. J., GALOTTO, M. J., GUARDA, A., *et al.* "Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays". 110, 2012a. **Anais [...]** [S.l.], Elsevier Ltd, 2012. p. 262–268. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.05.004.

SABETI DEHKORDI, F., PAKIZEH, M., NAMVAR-MAHBOUB, M. "Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal", **Applied Clay Science**, v. 105–106, p. 178–185, 1 mar. 2015a. DOI: 10.1016/j.clay.2014.11.042. .

SADA, E., KUMAZAWA, H., YOSHIO, Y., *et al.* "Permeation of carbon dioxide through homogeneous dense and asymmetric cellulose acetate membranes", **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 26, n. 5, p. 1035–1048, 11 maio 1988. DOI: 10.1002/polb.1988.090260508. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.1988.090260508>. Acesso em: 30 maio 2024.

SADRZADEH, M., MOHAMMADI, T. (Org.). **Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation**. [S.l.], Elsevier, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20180001504>. Acesso em: 9 out. 2024.

SAHA, N. R., SARKAR, G., ROY, I., *et al.* "Nanocomposite films based on cellulose acetate/polyethylene glycol/modified montmorillonite as nontoxic active packaging material", **RSC Advances**, v. 6, n. 95, p. 92569–92578, 2016a. DOI: 10.1039/c6ra17300d. .

SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, J. A., FUENTES-RAMÍREZ, R., CANO-RODRÍGUEZ, I., *et al.* "Membrane made of cellulose acetate with polyacrylic acid reinforced with carbon nanotubes and its applicability for chromium removal", **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, 2015. DOI: 10.1155/2015/320631. .

S.A.STERN, P.A. RICE, J. HAO. **Upgrading natural gas via membrane separation processes**. . Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV, [s.n.], 1 mar. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.2172/834349>. Acesso em: 12 nov. 2024.

SCHOLES, C. A., STEVENS, G. W., KENTISH, S. E. **Membrane gas separation applications in natural gas processing**. **Fuel**. [S.l: s.n.]. , jun. 2012

SCHWARZ, H. H., HICKE, H. G. "Influence of casting solution concentration on structure and performance of cellulose acetate membranes", **Journal of Membrane Science**, v. 46, n. 2–3, p. 325–334, out. 1989. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80343-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800803439>.

**Separation & Purification**. Washington, D.C., National Academies Press, 1987. Disponível em: <https://www.nap.edu/catalog/19188>.

SHAMS, A., MIRBAGHERI, S. A., JAHANI, Y. "Effect of graphene oxide on desalination performance of cellulose acetate mixed matrix membrane", **Desalination and Water Treatment**, v. 164, p. 62–74, 1 out. 2019. DOI: 10.5004/dwt.2019.24463. .

SHAMSURI, A. A., JAMIL, S. N. A. M. **Application of quaternary ammonium compounds as compatibilizers for polymer blends and polymer composites-a concise review. Applied Sciences (Switzerland)**. [S.l.], MDPI AG. , 1 abr. 2021

SHI, Y., LI, C., HE, D., *et al.* "Preparation of graphene oxide–cellulose acetate nanocomposite membrane for high-flux desalination", **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 22, p. 13296–13306, 1 nov. 2017a. DOI: 10.1007/s10853-017-1403-0. .

SIBURIAN, R., SIHOTANG, H., LUMBAN RAJA, S., *et al.* "New route to synthesize of graphene nano sheets", **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 182–187, 2018. DOI: 10.13005/ojc/340120. .

SO, M. T., EIRICH, F. R., STRATHMANN, H., *et al.* "Preparation of asymmetric loeb-sourirajan membranes", **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 11, n. 3, p. 201–205, 11 mar. 1973. DOI: 10.1002/pol.1973.130110311. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1973.130110311>.

SOBAHI, T. R., ABDELAAL, M. Y., SALAM, M. A. **Structure and physical properties of cellulose triacetate/ nanoclay nanocomposites. Indian Journal of Chemical Technology**. [S.l: s.n.], 2020.

SOLEIMANY, A., KARIMI-SABET, J., HOSSEINI, S. S. "Experimental and modeling investigations towards tailoring cellulose triacetate membranes for high performance helium separation", **Chemical Engineering Research and Design**, v. 137, p. 194–212, 1 set. 2018. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.07.011. .

SOUZA, G. C., BIANCHI, L., REIS, B. S. **Experiências com a regulação de gás natural: benchmarking de países selecionados**. . [S.l: s.n.], jul. 2022. Disponível em: <http://repositorio.energ.gov.br/handle/1/7417>. Acesso em: 30 set. 2024.

**Statistical Review of World Energy**. . [S.l: s.n.], 20 jun. 2024. Disponível em: <https://www.energyinst.org/statistical-review>. Acesso em: 23 set. 2024.

STRATIGAKI, M., CHOUDALAKIS, G., GOTSIS, A. D. "Gas transport properties in waterborne polymer nanocomposite coatings containing organomodified clays", **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 6, p. 899–911, 24 out. 2014. DOI: 10.1007/s11998-014-9594-7. .

SU, J., ZHANG, S., CHEN, H., *et al.* "Effects of annealing on the microstructure and performance of cellulose acetate membranes for pressure-retarded osmosis processes", **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1–2, p. 344–353, nov. 2010. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.08.034. .

URAGAMI, T. **Science and Technology of Separation Membranes**. [S.l.], Wiley, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118932551>. Acesso em: 9 jan. 2024.

VADUKUMPULLY, S., PAUL, J., VALIYAVEETIL, S. "Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes", **Carbon**, v. 47, n. 14, p. 3288–3294, nov. 2009a. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.049. .

VAN THANH, D., LI, L. J., CHU, C. W., *et al.* "Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets", **RSC Advances**, v. 4, n. 14, p. 6946–6949, 2014. DOI: 10.1039/c3ra46807k. .

VATANPOUR, V., PASAOGU, M. E., BARZEGAR, H., *et al.* "Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review", **Chemosphere**, v. 295, 1 maio 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133914. .

VISSER, T., MASETTO, N., WESSLING, M. "Materials dependence of mixed gas plasticization behavior in asymmetric membranes", **Journal of Membrane Science**, v. 306, n. 1–2, p. 16–28, 1 dez. 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.07.048. .

WAHEED, H., HUSSAIN, A. "Preparation and Solvents Effect Study of Asymmetric Cellulose Acetated/Polyethyleneimine Blended Membranes for Dialysis Application", **International Journal of Health and Medicine**, v. 2, n. 4, p. 5, 29 dez. 2017. DOI: 10.24178/ijhm.2017.2.4.05. .

WANG, X. J., LIU, S. Q., HOU, S. F., *et al.* **Preparation and Characterization of CA/GO Mixed Matrix Forward Osmosis Membranes**. [S.l.: s.n.], 2016.

WANG, Z., LI, M., ZHANG, X. F., *et al.* "Integration of natural clay into cellulose membrane for efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", **Cellulose**, v. 29, n. 3, p. 1873–1881, 1 fev. 2022. DOI: 10.1007/s10570-021-04407-3. .

WIBOWO, A. C., MISRA, M., PARK, H. M., *et al.* "Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1428–1433, set. 2006a. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.06.019. .

WIND, J. D., PAUL, D. R., KOROS, W. J. "Natural gas permeation in polyimide membranes". 228, 15 jan. 2004. **Anais [...]** [S.l.], Elsevier, 15 jan. 2004. p. 227–236. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.10.011.

XU, M., ZHU, Y., JI, J., *et al.* "Preparation and Characterization of Graphene", **MATEC Web of Conferences**, v. 26, p. 02002, 12 out. 2015. DOI: 10.1051/mateconf/20152602002. Disponível em: <http://www.matec-conferences.org/10.1051/mateconf/20152602002>.

YAMPOLSKII, Y., FREEMAN, B. (Org.). **Membrane Gas Separation**. [S.l.], Wiley, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470665626>.

YAMPOLSKII, Y., PINNAU, I., FREEMAN, B. (Org.). **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**. [S.l.], Wiley, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/047002903X>.

YANG, E., GOH, K., CHUAH, C. Y., *et al.* "Asymmetric mixed-matrix membranes incorporated with nitrogen-doped graphene nanosheets for highly selective gas separation", **Journal of Membrane Science**, v. 615, 1 dez. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118293. .

YAVUZTURK GUL, B., PEKGENC, E., VATANPOUR, V., *et al.* **A review of cellulose-based derivatives polymers in fabrication of gas separation membranes: Recent developments and challenges**. **Carbohydrate Polymers**. [S.l.], Elsevier Ltd. , 1 dez. 2023

YING, Z., XIANGGAO, L., BIN, C., *et al.* "Highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites: Mechanism of exfoliation and thermal/mechanical properties", **Composite Structures**, v. 132, p. 44–49, 5 nov. 2015. DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.05.017. .

YOO, B. M., SHIN, J. E., LEE, H. D., *et al.* **Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications**. **Current Opinion in Chemical Engineering**. [S.l.], Elsevier Ltd. , 2017

ZAHRI, K., WONG, K. C., GOH, P. S., *et al.* "Graphene oxide/polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes for gas separation", **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89130–89139, 2016. DOI: 10.1039/c6ra16820e. .

ZHANG, K., FELDNER, A., FISCHER, S. "FT Raman spectroscopic investigation of cellulose acetate", **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 995–1003, 2011. DOI: 10.1007/s10570-011-9545-8. .

ZHU, T. T., ZHOU, C. H., KABWE, F. B., *et al.* **Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites**. **Applied Clay Science**. [S.l.], Elsevier Ltd. , 1 mar. 2019

ZHU, Y., KOTTARATH, S., IROH, J. O., *et al.* "Progressive Intercalation and Exfoliation of Clay in Polyaniline–Montmorillonite Clay Nanocomposites and Implication to Nanocomposite Impedance", **Energies**, v. 15, n. 15, 1 ago. 2022. DOI: 10.3390/en15155366. .

ZULHAIRUN, A. K., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., *et al.* "Asymmetric mixed matrix membrane incorporating organically modified clay particle for gas separation", **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 495–503, 1 abr. 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.042. .