



## MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS FUNCIONALIZADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES

Bruno Conceição Maini

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientadores: Alberto Claudio Habert  
Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro  
Outubro de 2018

MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS  
INORGÂNICAS FUNCIONALIZADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES

Bruno Conceição Maini

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 DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

---

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

---

Prof<sup>a</sup>. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

---

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Carmargo Jr., D. Sc.

---

Prof. Fábio Merçon, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
OUTUBRO DE 2018

Maini, Bruno Conceição

Membranas poliméricas híbridas contendo nanopartículas inorgânicas funcionalizadas para separação de gases / Bruno Conceição Maini. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 94p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 92-94.

1. Separação de CO<sub>2</sub>. 2. Permeação de gases. 3. Membranas de matriz mista. 4. Transporte facilitado. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

*Na vida, não existe nada a temer, mas a entender. (Marie Curie)*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela dádiva da vida e por ter me feito um ser pensante, questionador e altruísta. Por ter me concedido a curiosidade aos mistérios de sua criação me permitido uma compreensão, que mesmo que pequena é suficiente para se ter noção da grandiosidade e refinamento de sua obra.

A minha mãe, Nadja, e ao meu pai, Nilson, pelo incentivo, apoio, amor e perseverança diante de tantos momentos difíceis, perante os quais me instruíram a enxergar sempre o lado positivo e o melhor em mim.

Aos professores, por terem dividido seus conhecimentos e vivências com paixão e sabedoria, fazendo de nós, alunos, seres mais instruídos e servindo também como exemplos a serem seguidos. Em especial aos meus orientadores: Alberto Claudio Habert e Helen Conceição Ferraz, por estarem sempre disponíveis, pelos incontáveis esclarecimentos, pelas palavras em momentos bons e difíceis, pela excelente orientação e por serem profissionais tão inspiradores.

Ao PENT, à COPPE e à UFRJ, pela oportunidade de vivência no meio acadêmico e de pesquisa, me permitindo compreender um pouco mais o nosso mundo.

Aos amigos de turma, por terem sido sempre solidários e parceiros e terem compartilhado diversos momentos de apreensão, nervosismo, dificuldade, alegria, desabafo e conquistas a cada etapa vencida.

À equipe do Laboratório PAM, por todo suporte, apoio, esclarecimentos e auxílio quando se fazia presente alguma dúvida ou necessidade de material. Em especial, agradeço à Thaís Lima pelas imagens de MEV, à Cristina, por toda presteza e solidariedade e à Cátia Regina por todo carinho e conversas de distração do dia a dia atribulado.

Ao secretário do PENT, Rafael, por ter sido sempre tão prestativo e bem-humorado.

E finalmente à Aliny Pautz, aluna do Programa de Engenharia Química, que “herdou” a minha linha de pesquisa, me ajudou com as últimas análises e à quem desejo toda sorte e sucesso do mundo.

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

## MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS FUNCIONALIZADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES

Bruno Conceição Maini

Outubro/2018

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Os combustíveis fósseis são as principais fontes atualmente utilizadas para a obtenção de energia. Com a queima dos mesmos, ocorre a emissão de vários gases na atmosfera, e o grande aumento da concentração destes os tornam nocivos ao meio ambiente, principalmente o CO<sub>2</sub>, ocasionando um dos problemas ambientais mais preocupantes enfrentados pelo mundo atualmente, o efeito estufa. Dentre as tecnologias mais favoráveis para a remoção de CO<sub>2</sub>, o processo de separação por membranas tem se destacado por se tratar de uma tecnologia limpa, com custos de manutenção reduzidos, fácil incorporação nas indústrias, baixo consumo energético, alto coeficiente de empacotamento, além de não utilização de solventes orgânicos. Na tentativa de melhorar o desempenho das membranas existentes para esta separação, tem-se buscado explorar a síntese de membranas de matriz mista (MMM) com diferentes polímeros e cargas inorgânicas, o que constitui o objeto de estudo desta pesquisa. Especificamente, objetivou-se desenvolver MMMs de poliuretano contendo carga de nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupamento amino para a promoção de um transporte facilitado, através da avaliação do efeito das variáveis operacionais como a concentração de partículas dispersas, a pressão e a temperatura de operação. Os resultados mais promissores se mostraram a baixas pressões (1 bar), onde pode-se observar o melhor desempenho da membrana de poliuretano com 20% (m/m) de sílica nanométrica funcionalizada, que apresentou uma permeabilidade de 80,86 para o CO<sub>2</sub> e seletividade de 106,39 para o CO<sub>2</sub> frente ao N<sub>2</sub> e 20,47 para o CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub>.

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

## HYBRID POLYMERIC MEMBRANES CONTAINING FUNCTIONALIZED INORGANIC NANOPARTICLES FOR SEPARATION OF GASES

Bruno Conceição Maini

October/2018

Advisors: Alberto Claudio Habert  
Helen Conceição Ferraz

Department: Nanotechnology Engineering

The fossil fuels are the main sources currently used for obtaining energy. With the burning of these gases, the emission of various gases in the atmosphere occurs, and the great increase in their concentration makes them harmful to the environment, especially the CO<sub>2</sub>, causing one of the most worrisome environmental problems that the world faces nowadays, the stove effect. Among the most favorable technologies for the removal of CO<sub>2</sub>, the membrane separation process has stood out because it is a clean technology, with reduced maintenance costs, easy incorporation in the industries, low energy consumption, high coefficient of packaging, besides of non-use of organic solvents. In an attempt to improve the performance of existing membranes for this separation, we have sought to explore the synthesis of mixed matrix membranes (MMM) with different polymers and inorganic fillers, which is the object of this study. Specifically, the objective was to develop polyurethane MMMs containing silica nanoparticles loaded with amine grouping to promote a facilitated transport by evaluating the effect of operational variables such as dispersed particle concentration, pressure and operating temperature. The most promising results were shown at low pressures (1 bar), where the best performance of the polyurethane membrane with 20% (m / m) of functionalized nanometric silica was observed, with a permeability of 80.86 for CO<sub>2</sub> and selectivity of 106.39 for CO<sub>2</sub> versus N<sub>2</sub> and 20.47 for CO<sub>2</sub> versus CH<sub>4</sub>.

## SUMÁRIO

<b>I.</b>	INTRODUÇÃO.....	01
	I.1. MOTIVAÇÃO.....	09
	I.2. OBJETIVO.....	10
	I.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.....	10
<b>II.</b>	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
	II.1. PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	12
	II.2. PERMEAÇÃO DE GASES EM MEMBRANAS DENSAS.....	13
	II.2.1. FENÔMENOS DE SORÇÃO E DIFUSÃO.....	15
	II.2.2. MODELO MATEMÁTICO.....	18
	II.3. MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA.....	20
	II.3.1. PARTE ORGÂNICA: POLÍMERO.....	22
	II.3.2. PARTE INORGÂNICA: PARTÍCULAS.....	24
	II.3.2.1. SÍLICA.....	25
	II.3.2.2. SÍLICA NANOMÉTRICA.....	28
	II.4. TRANSPORTE FACILITADO NA PERMEAÇÃO DE GASES .....	30
<b>III.</b>	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
	III.1. MATERIAIS.....	34
	III.2. MÉTODOS.....	36
	III.2.1. FUNCIONALIZAÇÃO VIA ÚMIDA.....	36
	III.2.2. FUNCIONALIZAÇÃO POR PLASMA.....	39
	III.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS.....	41

III.2.4. PREPARO DE MEMBRANAS DENSAS.....	42
III.2.5. CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS .....	42
III.2.5.1. MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	42
III.2.5.2. PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DE GASES .....	43
III.2.5.3. SOLUBILIDADE DOS GASES NAS MEMBRANAS .....	45
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>48</b>
IV.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS.....	48
IV.1.1. MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	48
IV.1.2. ESPECTROSCOPIA FTIR.....	51
IV.1.3. ANÁLISE ELEMENTAR.....	56
IV.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	58
IV.2.1. MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	59
IV.3. EFEITO DO TEOR DE PARTÍCULAS NA PERMEAÇÃO.....	75
IV.4. SOLUBILIDADE DOS GASES NAS MEMBRANAS.....	83
IV.5. EFEITO DA PRESSÃO NA PERMEAÇÃO DE GASES.....	84
<b>V. CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
V.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
<b>VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>92</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes de emissões de CO <sub>2</sub> e projetos CCS a decorrer (Bellona <i>website</i> ).....	02
Figura 2: Cenário para 2050 da contribuição de diferentes tecnologias para redução de emissões de CO <sub>2</sub> para os níveis de 2003 (adaptado de IEA, 2007a).....	04
Figura 3: Opções de captura de CO <sub>2</sub> na geração de energia com combustíveis fósseis. (Adaptado de RODRIGUES, 2013 e SILVA, 2014).....	04
Figura 4: Diagrama do sistema de pré combustão (adaptado de Ferron e Hendriks, 2005).....	05
Figura 5: Diagrama do sistema de pós combustão (adaptado de Ferron e Hendriks, 2005).....	06
Figura 6: Esquema do processo de oxi-combustão (adaptado de Feron e Hendricks, 2005)....	07
Figura 7: Modelo esquemático do processo de separação por membranas.....	12
Figura 8: Mecanismos de permeação de gases através de membranas porosas e densas. (Adaptado de BAKER, 2004).....	15
Figura 9: Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas (Adaptado de PEISINO, 2009).....	15
Figura 10: Diagrama de Robeson para a separação de gases.....	20
Figura 11: Representação esquemática das fases de uma membrana de matriz mista.....	21
Figura 12: Estrutura química do poliuretano.....	22
Figura 13: Representação esquemática das cadeias de poliuretano.....	23
Figura 14: Representação esquemática da estrutura da sílica.....	25
Figura 15: Funcionalização via enxerto para materiais de sílica com a utilização de um agente sililante contendo o grupo orgânico funcional desejado.....	26
Figura 16: Esquema de um reator e das reações ocorridas por plasma a frio (Adaptado de Embrapa, 2001).....	27
Figura 17: Representação esquemática do mecanismo de transporte facilitado em membranas (Adaptado de SILVA, 2009).....	32
Figura 18: Curva da permeabilidade X diferencial de pressão segundo o modelo de dupla-sorção.....	33
Figura 19: Representação esquemática do reator utilizado no processo de funcionalização da sílica.....	37

Figura 20: Equipamento de Plasma a frio do Laboratório de Modificação de superfícies do Programa de Engenharia de Materiais da COPPE/UFRJ.....	39
Figura 21: Fotografia do equipamento de plasma com a nanosilica dentro do reator rotatório...39	
Figura 22: Equipamento de plasma durante o processo de funcionalização.....	40
Figura 23: Representação esquemática do sistema de permeação de gases.....	43
Figura 24: Sistema de medição da sorção de gases em membranas. a) Vista do equipamento e do computador com software; b) Vista aproximada apontando os principais componentes do sistema.....	45
Figura 25: Representação esquemática do sistema de medição da sorção de gases em membranas.....	46
Figura 26: Imagens de MEV da sílica micrométrica (SMF).....	48
Figura 27: Imagens de MEV da sílica nanométrica sem funcionalização (SN).....	49
Figura 28: Imagens de MEV da sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3).....	50
Figura 29: Imagens de MEV da sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4).....	50
Figura 30: Imagens de MEV da sílica por plasma a frio (SNFP).....	50
Figura 31: Espectros de FTIR por KBr das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) e também espectro do APTMS para comparação (transmitância (%) x número de onda (cm <sup>-1</sup> )).....	52
Figura 32: Espectros de FTIR por KBr das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) e também espectro do APTMS para comparação (transmitância (%) x número de onda (cm <sup>-1</sup> )), na faixa específica de 1.800 a 300.....	53
Figura 33: Espectros de FTIR por KBr das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura	

(SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) e também espectro do APTMS para comparação (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )), na faixa específica de 1.600 a 1000.....53

Figura 34: Espectros de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )).....54

Figura 35: Espectros de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )), na faixa específica de 1.600 a 600.....55

Figura 36: Espectros de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )), na faixa específica de 1.600 a 1000.....55

Figura 37: Espectros sobrepostos de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )).....55

Figura 38: Imagens de MEV da membrana de PU puro.....60

Figura 39: Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SMF.....61

Figura 40: Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SMF.....62

Figura 41: Imagens de MEV da membrana de PU com 50% (m/m) de SMF.....	63
Figura 42: Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SN.....	64
Figura 43: Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SN.....	65
Figura 44: Imagens de MEV da membrana de PU com 05% (m/m) de SNF3.....	66
Figura 45: Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SNF3.....	67
Figura 46: Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SNF3.....	68
Figura 47: Imagens de MEV da membrana de PU com 30% (m/m) de SNF3.....	69
Figura 48: Imagens de MEV da membrana de PU com 50% (m/m) de SNF3.....	70
Figura 49: Imagens de MEV da membrana de PU com 5% (m/m) de SNFP.....	71
Figura 50: Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SNFP.....	72
Figura 51: Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SNFP.....	73
Figura 52: Permeabilidade para os gases CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> nas membranas do Grupo 1 a 4 bar e 19°C.....	76
Figura 53: Seletividades ideais CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> das membranas do Grupo 1 a 4 bar e 19°C.....	76
Figura 54: Permeabilidade para os gases CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> nas membranas do Grupo 2 a 4 bar e 19°C.....	77
Figura 55: Seletividades ideais CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> das membranas do Grupo 2 a 4 bar e 19°C.....	78
Figura 56: Permeabilidade para os gases CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> nas membranas do Grupo 3 a 4 bar e 19°C.....	79
Figura 57: Seletividades ideais CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> das membranas do Grupo 3 a 4 bar e 19°C.....	79
Figura 58: Permeabilidade para os gases CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> nas membranas do Grupo 4 a 4 bar e 19°C.....	81
Figura 59: Seletividades ideais CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> das membranas do Grupo 4 a 4 bar e 19°C.....	81
Figura 60: Desempenho das MMMs sintetizadas com PU com partículas inorgânicas no diagrama de ROBESON (2008) à 4 bar e 19°C.....	83

Figura 61: Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade do CO <sub>2</sub> para as membranas testadas.....	84
Figura 62: Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade do N <sub>2</sub> para as membranas testadas.....	85
Figura 63: Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade do CH <sub>4</sub> para as membranas testadas.....	86
Figura 64: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> para as membranas testadas.....	87
Figura 65: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> para as membranas testadas.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de plantas de geração de energia com e sem captura de CO <sub>2</sub> . (Adaptado de GIBBINS e CHALMERS, 2008).....	08
Tabela 2: Desempenho da permeação de gases para MMMs de PU com carga de sílica.....	29
Tabela 3: Estrutura molecular dos reagentes.....	35
Tabela 4: Representação das partículas inorgânicas.....	36
Tabela 5: Posições das bandas e atribuições dos espectros absorção no infravermelho.....	41
Tabela 6: Análise elementar das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs....	57
Tabela 7: Grupos de MMMs de PU preparadas com diferentes teores de partículas inorgânicas.....	58/59
Tabela 8: Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SN a 4 bar e 19°C.....	75
Tabela 9: Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SNF3 a 4 bar e 19°C.....	77
Tabela 10: Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SNFP a 4 bar e 19°C.....	78
Tabela 11: Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SMF a 4 bar e 19°C.....	80
Tabela 12: Solubilidade do CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em membranas de PU e MMMs de PU com cargas de sílica nanométrica e micrométrica funcionalizadas à 4 bar e 24° C.....	82
Tabela 13: Permeabilidade de CO <sub>2</sub> nas MMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.....	84
Tabela 14: Permeabilidade de N <sub>2</sub> nas MMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.....	85
Tabela 15: Permeabilidade de CH <sub>4</sub> nas MMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.....	85
Tabela 16: Seletividade ideal de CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> nas MMMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.....	86
Tabela 17: Seletividade ideal de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> nas MMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS

BEN	Balanço Energético Nacional
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
SEEG	Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa
CCS	Carbon Capture and Storage – Captura e Armazenamento de Carbono
GEE	Gases de Efeito Estufa
PSM	Processos de Separação por Membranas
CO <sub>2</sub>	Gás Carbônico
N <sub>2</sub>	Gás Nitrogênio
CH <sub>4</sub>	Gás Metano
MMM	Membrana de Matriz Mista
PU	Poliuretano
SMF	Sílica Micrométrica Comercial Funcionalizada
SN	Sílica Nanométrica Comercial sem funcionalização
SNF3	Sílica Nanométrica funcionalizada pelo método 3
SNF4	Sílica Nanométrica funcionalizada pelo método 4
SNFP	Sílica Nanométrica Funcionalizada por Plasma
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ATR	Refletância Total Atenuada

# CAPÍTULO I

---

## I. INTRODUÇÃO

Com as revoluções industriais, o surgimento de novas tecnologias e o aumento da população mundial, a demanda de energia tem se tornado cada vez maior, e dentre as principais fontes de energia utilizadas, os combustíveis fósseis são os meios mais utilizados. Conforme publicado no Relatório de Balanço Energético Nacional (BEN) de 2017, o gás natural e o petróleo e seus derivados são responsáveis por 48,8% da oferta interna de energia do Brasil, e o carvão mineral e seus derivados corresponderam a 5,5% (ano-base 2016 – EPE, 2017).

Porém, com o emprego de tais combustíveis fósseis há um grande inconveniente, que é a emissão desenfreada na atmosfera desses gases derivados da queima de tais combustíveis, tal como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), na atmosfera. Gás este também conhecido popularmente como gás carbônico, proveniente da reação de processos químicos e bioquímicos, tais como: a combustão do carvão e dos hidrocarbonetos, a fermentação de líquidos através de decomposição de açúcares por microrganismos, e a respiração dos seres humanos e animais.

O então conseqüente e exponencial aumento das concentrações dos referidos gases, hoje em dia tem sido um dos problemas mais preocupantes devido às conseqüências causadas ao meio ambiente, tais como o efeito estufa, levando ao aquecimento global, e a destruição da camada de ozônio.

O aquecimento global é um dos problemas ambientais mais alarmantes enfrentados pelo planeta terra nos tempos atuais. Este fenômeno ocorre pelo excesso de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, a saber: dióxido de carbono, metano, vapor d'água, entre outros, pois estes absorvem radiação infravermelha proveniente dos raios solares e causam um aumento na temperatura média da Terra (MEISEN e SHUAI, 1997; DU et al., 2012; RODRIGUES, 2013). Os efeitos deste fenômeno têm se tornado cada vez mais presentes e diversos desastres ecológicos já começaram a ser observados, tais como descongelamento das calotas polares e queimadas espontâneas de matas e florestas devido à seca e o calor intenso.

As emissões de  $\text{CO}_2$  geradas pelo ser humano voltaram a aumentar em 2017. De acordo com os cálculos dos especialistas, serão de 41,5 Gigatoneladas, um dado semelhante ao de 2015, quando todos os recordes foram batidos. O aumento no uso do carvão, especialmente na China, está, em grande medida, por trás do aumento. Quase 90% das emissões de  $\text{CO}_2$  geradas pela atividade humana procedem do uso

de combustíveis fósseis e da indústria, que em 2017 estima-se ter crescido 2% após 3 anos de estancamento, alcançando um novo recorde. Muitos pesquisadores alertam sobre a necessidade de diminuir as emissões para evitar os efeitos mais catastróficos da mudança climática.

As centrais de produção de energia elétrica são responsáveis por mais de 2/3 das emissões de CO<sub>2</sub> sendo que, dentro deste setor, as centrais a carvão são as que dão a maior contribuição. No mapa da Figura 1 (Bellonawebsite) estão representadas a vermelho as fontes de emissão de CO<sub>2</sub> e a azul os projetos de CCS a decorrer. No total, este mapa representa cerca de 8700 fontes de emissão, cerca de 53% das emissões totais de CO<sub>2</sub> no mundo, e 40% das emissões de Gases de Efeito Estufa para a atmosfera. Como se pode verificar, a maior concentração de emissões é na zona da Índia, da China e da América do Norte, assim como um pouco por toda a Europa (Metz *et al.*, 2005).

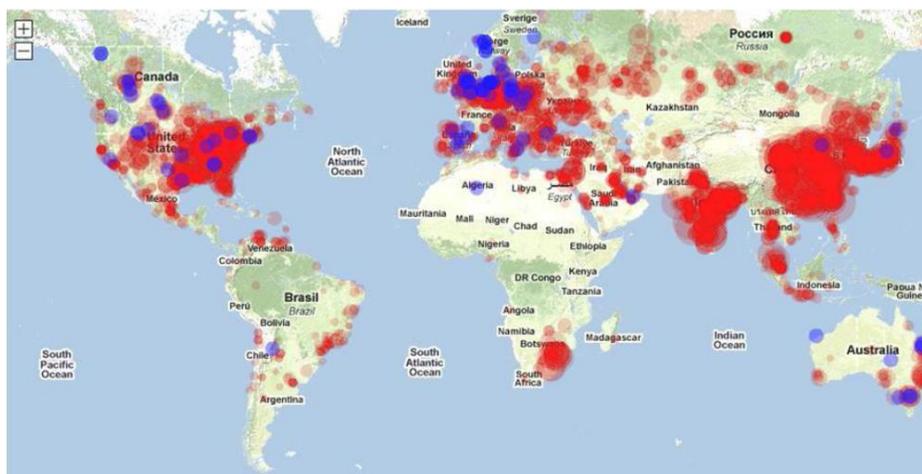


Figura 1 - Fontes de emissões de CO<sub>2</sub> e projetos CCS a decorrer (Bellonawebsite).

Considerando o custo relativamente baixo e grande oferta de carvão mineral, a produção de energia a partir deste combustível irá aumentar ainda mais ao longo dos próximos 20 anos. Comparado com o petróleo e o gás natural, o carvão é o combustível de menor custo para produção de energia elétrica e é relativamente abundante em grandes países consumidores de energia, como por exemplo a China. Por estas razões, o carvão vai continuar a ser usado para produzir uma grande percentagem da energia elétrica utilizada no mundo. Um estudo recente do MIT (Instituto de Tecnologia de Massachusetts) concluiu que as emissões globais de CO<sub>2</sub> provenientes da combustão do carvão irão aumentar de 9Gt/ano, em 2000, para 32 Gt/ano, em 2050 (DAMEN *et al.*, 2006; RODRIGUES, 2013).

Um dos grupos de trabalho (*WorkingGroup1* - WG1) do Painel Intergovernamental para as Mudanças Climáticas (IPCC) confirma que a atual tendência para o Aquecimento Global é resultado das atividades antropogênicas (Metz *et al*, 2007), e que resulta, maioritariamente da queima de combustíveis fósseis que conduzem à emissão de gases como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e compostos orgânicos voláteis, representando o CO<sub>2</sub> a maior fatia, e sendo por isso o principal gás responsável pela atual situação (Le Treutet *et al.*, 2007).

Esta situação aumenta a necessidade de procura de estratégias mais eficientes e de baixo custo para a redução drástica das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Espera-se que a médio prazo, o uso de alternativas como as energias renováveis, a utilização de combustíveis não-fósseis e métodos de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS – Carbon Capture Storage) deverão ser adotados numa escala mundial (DAMEN *et al.* 2006).

Assim, esforços em reduzir a quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera têm sido investigados e estão concentrados no estabelecimento de métodos para separar o CO<sub>2</sub> proveniente da queima dos combustíveis fósseis e armazená-lo em formações geológicas ou oceanos (NILO *et al.*, 2011; SILVA, 2014).

As tecnologias de CCS são apontadas, a curto e médio prazo, como os principais recursos de mitigação dos gases do efeito estufa. Elas consistem em capturar o dióxido de carbono nas maiores fontes emissoras (termoelétricas, refinarias e indústrias em geral), comprimi-lo e transportá-lo por meio de gasodutos ou navios até o seu local de estocagem. Os destinos mais atrativos para esse gás são formações geológicas de grande profundidade e tamanho, que possuam a capacidade de reter grandes quantidades do gás por um longo período de tempo, de modo que ele não contribua mais para o efeito estufa no curto prazo (SILVA, 2014).

Hoje em dia, os combustíveis fósseis providenciam cerca de 80% das necessidades globais de energia não se prevendo uma redução significativa nesta percentagem nas próximas décadas. Como consequência desta utilização de combustíveis fósseis, as emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas com produção de energia irão aumentar cerca de 55% entre 2004 e 2030 (IEA, 2007a).

É cada vez mais claro e aceito que esta forma de desenvolvimento não é sustentável, apresentando-se a Captura e Armazenamento de CO<sub>2</sub> como uma tecnologia vital para uma redução significativa das emissões do gás para a atmosfera. Num cenário da estabilização das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (Figura 2; IEA, 2007a), a sua captura em centrais de Produção de energia elétrica ou indústrias

petrolíferas poderá corresponder a 20% de redução de emissões de CO<sub>2</sub> em 2050 (IEA, 2007a).

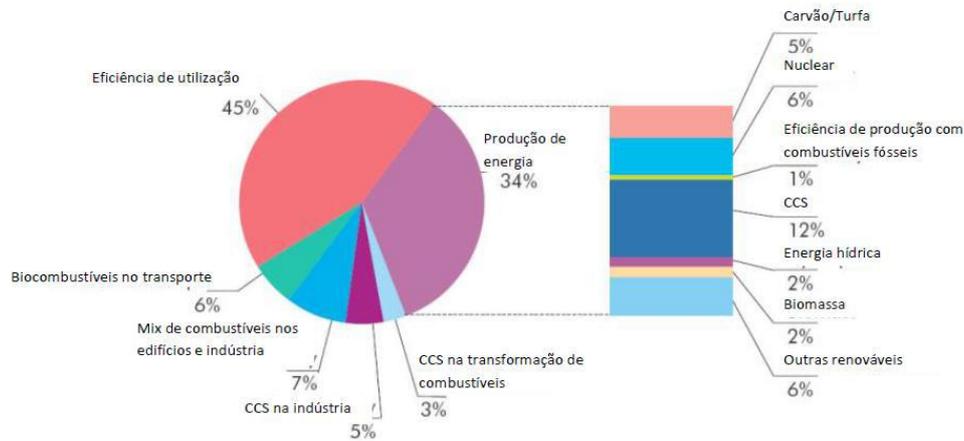


Figura 2 - Cenário para 2050 da contribuição de diferentes tecnologias para redução de emissões de CO<sub>2</sub> para os níveis de 2003 (adaptado de IEA, 2007a).

Há três abordagens tecnológicas conceitualmente diferentes para a CCS:

- Pré-combustão: Captura do CO<sub>2</sub> a partir de gás de síntese de carvão (antes da queima de combustível);
- Pós-combustão: Captura do CO<sub>2</sub> após a combustão;
- Oxi-combustão: Queima de combustíveis fósseis com oxigênio puro ao invés de ar, resultando em CO<sub>2</sub> concentrado; e
- Processos Industriais:

Elas diferem basicamente pela metodologia do processo de captura, como pode ser visto na Figura 3.

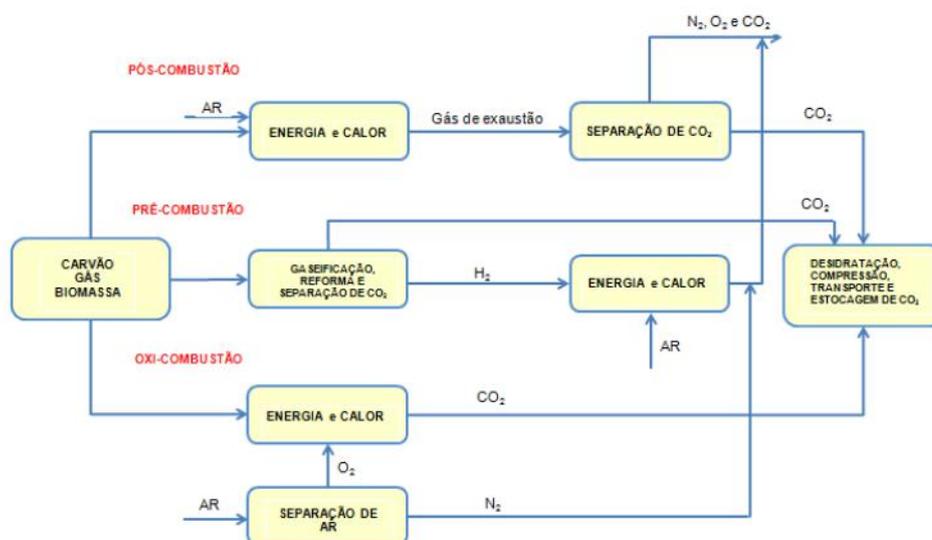


Figura 3: Opções de captura de CO<sub>2</sub> na geração de energia com combustíveis fósseis. (Adaptado de RODRIGUES, 2013 e SILVA, 2014).

A captura de CO<sub>2</sub> por pré-combustão é um processo através do qual o combustível é primeiro gasificado, produzindo-se uma mistura CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, do qual o CO<sub>2</sub> pode ser recuperado e o H<sub>2</sub> aproveitado para produzir energia (Metz *et al.*, 2005).

O processo de pré-combustão para o sequestro do CO<sub>2</sub> pode ser dividido em vários blocos. Numa fase inicial, a partir do combustível fóssil cria-se uma mistura constituída basicamente por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Numa outra fase é removido o CO<sub>2</sub> aí presente (Ferron e Hendriks, 2005).

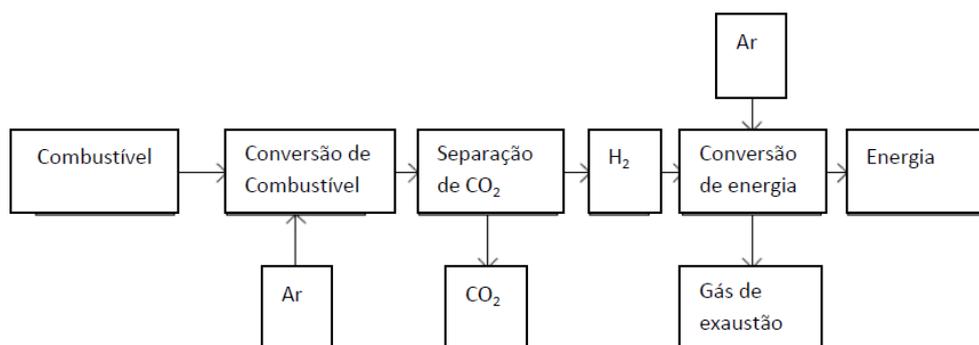


Figura 4: Diagrama do sistema de pré combustão (adaptado de Ferron e Hendriks, 2005).

O processo de Pré-Combustão visa a captura do CO<sub>2</sub> antes da queima do combustível, assim a corrente gasosa a ser tratada apresenta um alto teor de gás carbônico, uma vez que não está diluído em outros gases de combustão. Na primeira etapa o combustível reage com oxigênio puro, em quantidade subestequiométrica, e normalmente com vapor d'água, de forma a gerar gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>). Em seguida, esse gás passa por um conversor catalítico que também recebe vapor d'água, onde é realizada a reação *Water-Gas Shift* (WGS), convertendo CO em CO<sub>2</sub> e gerando mais hidrogênio. A mistura final é separada e o H<sub>2</sub> é enviado para a geração de energia que utilizará um combustível não mais abase de carbono (SILVA, 2014). Contudo, as principais desvantagens da Pré-Combustão residem nos altos custos de investimento e nas perdas de eficiência no reator WGS (OLAJIRE, 2010). As tecnologias de separação de CO<sub>2</sub>, empregadas nessa etapa, são absorção química e/ou física e permeação em membranas poliméricas.

Na abordagem Pós-Combustão, o dióxido de carbono é capturado após o combustível ser queimado para produzir energia, ou seja, é separado do gás exausto que normalmente é constituído de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. Devido aos grandes volumes dessa mistura, o CO<sub>2</sub> normalmente encontra-se em baixas concentrações (4 - 14% v/v), o que é uma limitação importante do processo. Os processos de separação de CO<sub>2</sub> possíveis de serem aplicados são: adsorção, separação por membranas, destilação criogênica e absorção. Este último é o mais utilizado e consiste na

aplicação de um solvente químico com posterior regeneração por aquecimento. A tecnologia de Pós-Combustão com utilização da absorção química tem a vantagem de ser um processo já bem difundido para tratar o gás natural e bem adaptável para plantas de geração de energia já existentes, além de proporcionar a remoção de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ . Porém, é necessário processar grandes volumes de gás, levando a altos custos de equipamentos e de energia na etapa de regeneração (OLAJIRE, 2010).

As emissões de  $\text{CO}_2$  são provenientes, na sua maioria, de fontes que utilizam sistemas de combustão como cimenteiras, fornos em indústrias, produção de energia e produção de ferro e aço. Nestes processos de larga escala, a queima direta de combustível em câmaras de combustão é a forma mais econômica para extrair e usar a energia contida no combustível, logo a importância estratégica da técnica de captura de  $\text{CO}_2$  de pós combustão torna-se evidente quando confrontada com a realidade atual das fontes emissoras de  $\text{CO}_2$  (Metz *et al.*, 2005).

Neste processo, o  $\text{CO}_2$  é separado da corrente gasosa resultante da queima do combustível por técnicas de separação. De entre as várias possibilidades para sequestrar o  $\text{CO}_2$  é o processo mais simples e tecnicamente de aplicação mais fácil, estando já disponível comercialmente na indústria petrolífera. No entanto este processo é também o mais caro uma vez que necessita de muita energia (Chalmers e Gibbins, 2007).

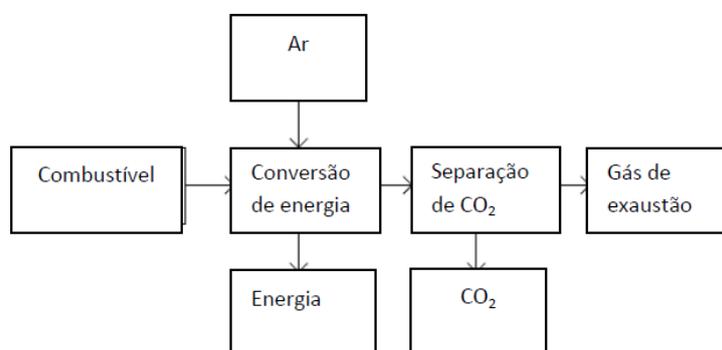


Figura 5: Diagrama do sistema de pós combustão (adaptado de Ferron e Hendriks, 2005).

Com este processo, como esquematizado na Figura 5 (Feron e Hendriks, 2005), o  $\text{CO}_2$  é removido da corrente gasosa resultante da queima de combustíveis como o carvão, gás natural, óleos, ou biomassa. Neste caso, os sistemas de queima não requerem alterações. De entre as várias possibilidades para sequestrar o  $\text{CO}_2$ , a pós-combustão apresenta-se como o processo mais simples e tecnicamente de aplicação mais fácil. Da queima de quaisquer combustíveis fósseis, para além da energia resultam efluentes gasosos com elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$ . O processo de captura por pós combustão assenta na afinidade que algumas substâncias têm com o

CO<sub>2</sub> e que permitem o seu sequestro da corrente gasosa. Após a passagem do efluente pelo equipamento que sequestra a maioria do CO<sub>2</sub> presente, os restantes gases são lançados para a atmosfera (Alves, 2008).

O processo de pós-combustão é amplamente utilizado em centrais de energia elétrica. Os principais combustíveis fósseis para centrais de energia são o gás natural e o carvão. Estes combustíveis são queimados na presença de ar. O calor resultante é usado para criar vapor para alimentar as turbinas, que ligam os geradores elétricos. Alternativamente, pode queimar-se gás para alimentar as turbinas diretamente (MERKEL *et al.*, 2012).

Já o processo de oxí-combustão consiste em separar o oxigênio do ar em uma corrente quase pura para queimar o combustível, o que gera um gás de combustão constituído praticamente de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que são facilmente separáveis pela condensação da água (RODRIGUES, 2013).

A oxí-combustão utiliza oxigênio em vez de ar para fazer a queima de combustível e assim capturar o gás. Neste processo, primeiro o oxigênio é separado do ar numa planta de separação criogênica. A queima do combustível ocorrerá na presença de O<sub>2</sub>, fazendo com que o gás resultante tenha alta concentração de CO<sub>2</sub> sem a diluição em N<sub>2</sub>. Além disso, são removidas partículas de outros materiais e compostos de enxofre. O oxigênio necessário para esta técnica aumenta os custos de operação, mas novas técnicas estão a ser desenvolvidas para reduzir estes custos. A oxí-Combustão pode evitar cerca de 90% das emissões de uma central elétrica de entrar na atmosfera (DAMEN *et al.*, 2006).

O processo de oxí-combustão elimina o azoto do gás de exaustão através de uma combustão dos hidrocarbonetos ou combustível carbónico numa mistura de oxigénio puro com CO<sub>2</sub> ou em oxigénio puro (Metz *et al.*, 2005). Na Figura 4.8 (Feron e Hendricks, 2005) é esquematizado o processo de oxí-combustão.

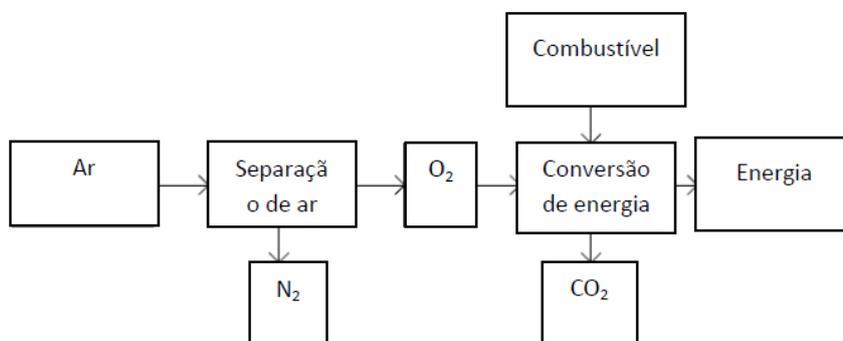


Figura 6: Esquema do processo de oxí-combustão (adaptado de Feron e Hendricks, 2005).

Existem três aspectos importantes na queima por oxi-combustão: a forma como se obtém o O<sub>2</sub>, que geralmente é feito pela unidade de separação de ar (*Air Separation Unit* conhecida por ASU) por ser a técnica já disponível, o sistema de reciclagem do fluxo de gases de combustão, e o sistema de purificação e compressão do CO<sub>2</sub> obtido (Anhedenet *al.*, 2005).

De acordo com OLAJIRE (2010), uma grande vantagem do processo de oxi-Combustão é a redução do volume de gás devido a ausência de nitrogênio na queima, o que diminui o tamanho dos equipamentos, e não proporciona a formação de NO<sub>x</sub>. Entretanto, a temperatura da chama é muito maior do que em uma queima com ar, pois o N<sub>2</sub> em grande quantidade consome calor da combustão. Dessa forma, é necessário realizar um reciclo da corrente de gás de combustão rica em CO<sub>2</sub> que pode chegar a concentrações acima de 80% v/v.

A Tabela 1 apresenta um comparativo econômico para plantas a base de gás e a base de carvão, para tanto foram confrontadas as três abordagens discutidas (com captura de CO<sub>2</sub>), além do processo sem captura de CO<sub>2</sub>. Os custos de captação incluem a compressão de CO<sub>2</sub> para 110bar, mas não consideram os custos de armazenamento e transporte, uma vez que, estes variam muito de acordo com a localização. Segundo GIBBIS e CHALMERS (2008), se o custo do armazenamento aquífero fosse US\$ 10/tCO<sub>2</sub>, aumentaria os custos da eletricidade para as instalações de plantas a base de gás em cerca de 0,4c/KWh e para as plantas a base de carvão em torno de 0,8c/KWh.

<b>Tecnologia</b>	<b>Eficiência térmica (%PCI)</b>	<b>Custo capital (US\$/kW)</b>	<b>Custo de eletricidade (c/kWh)</b>	<b>Custo de CO<sub>2</sub> evitado (US\$/tCO<sub>2</sub>)</b>
<b>Plantas a base de gás</b>				
Sem captura	55,6	500	6,2	-
Pós-combustão	47,4	870	8	58
Pré-combustão	41,5	1180	9,7	112
Oxi-combustão	44,7	1530	10	102
<b>Plantas a base de carvão</b>				
Sem captura	44	1410	5,4	-
Pós-combustão	34,8	1980	7,5	34
Pré-combustão	31,5	1820	6,9	23
Oxi-combustão	35,4	2210	7,8	36

\*PCI = Poder calorífico inferior.

Tabela 1: Comparação de plantas de geração de energia com e sem captura de CO<sub>2</sub>. (Adaptado de GIBBINS e CHALMERS, 2008).

Sendo assim, tendo em vista o acima exposto e a comparação presente na Tabela 1, dentre os métodos de transformação de energia a partir de plantas a base de carvão com captura de CO<sub>2</sub>, o processo de Pré-Combustão, no qual pode-se aplicar a separação de gases por permeação gasosa em membranas, apresenta o menor custo de capital, de eletricidade e de CO<sub>2</sub> evitado.

## I.1. MOTIVAÇÃO

Reduzir as emissões de dióxido de carbono tornou-se uma questão social para a proteção ambiental e para um desenvolvimento sustentável. Um dos principais caminhos para diminuir esse problema ambiental é a captura de CO<sub>2</sub> nas fontes de emissão (RODRIGUES, 2013), o que promove a necessidade de encontrar processos de separação mais eficientes tanto do ponto de vista energético e econômico, como ambiental.

Um dos processos de separação de gases que tem ganhado visibilidade e apresentado uma grande eficiência é o processo de separação por membranas, pois trata-se de uma tecnologia limpa, com custos de manutenção reduzidos, fácil incorporação nas indústrias, baixo consumo energético, alto coeficiente de empacotamento, ou seja, ocupa espaços físicos menores, além de não ser necessário a utilização de solventes orgânicos.

Um dos principais fatores de desempenho dos processos que aplicam membranas poliméricas reside nas suas propriedades de transporte. Estas são função da natureza química e da morfologia, além dos fatores operacionais. Portanto, um dos desafios científico-tecnológicos consiste nas modificações da estrutura das membranas poliméricas, valendo-se da adição de materiais fabricados em escala nanométrica. Assim, a incorporação de aditivos inorgânicos, tais como argila, zeólitas e sílica, têm sido recentemente relatadas por muitos autores na literatura (SU *et al.*, 2006; LUE *et al.*, 2006; BERNARDO *et al.*, 2009; AHN *et al.*, 2010). Em particular, as famílias químicas de polímeros poliuretano e poliimida como matrizes para dispersão de partículas inorgânicas vêm sendo objeto de pesquisas no laboratório de processos de separação com membranas do PEQ/COPPE/UFRJ, com resultados promissores para fracionar misturas gasosas (POLLO, 2008; PEISINO, 2009; OLIVEIRA, 2012).

Neste ínterim, o desenvolvimento de novas membranas, com o estudo e avaliação das características seletivas dos polímeros em combinação com os efeitos proporcionados por aditivos inorgânicos, para a obtenção de elevada permeabilidade e

seletividade para o CO<sub>2</sub>, revela-se uma proposta de pesquisa promissora para a contribuição da solução dos referidos problemas ambientais atuais.

## **I.2. OBJETIVO**

O objetivo da presente pesquisa é: desenvolver membranas de matriz mista (MMMs), baseadas em poliuretano (PU), contendo nanopartículas inorgânicas funcionalizadas com grupamento amina, com o intuito de aumentar, em conjunto, a permeabilidade e a seletividade para o CO<sub>2</sub>. Para isso, o estudo e avaliação dos seguintes fatores se fazem necessários:

- determinação das condições mais eficientes de funcionalização das partículas inorgânicas;
- determinação das condições de síntese de MMM mais adequadas para promoção de dispersão e adesão entre as nanopartículas inorgânicas e a matriz polimérica;
- avaliação do efeito da concentração das nanopartículas nas membranas em relação a permeabilidade e seletividade do CO<sub>2</sub>; e
- verificação do efeito da pressão da corrente de alimentação no processo de permeação do CO<sub>2</sub>, bem como a ocorrência de transporte facilitado.

## **I.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

A presente dissertação de mestrado se divide em cinco capítulos, através dos quais o processo de separação de gases através de membranas de matriz mista, com carga de sílica micrométrica e nanométrica, é cientificamente dissertado e analisado.

O primeiro capítulo abrange um breve mapeamento do cenário atual referente à área tecnologia da pesquisa, o problema existente que se deseja resolver ou mitigar, sendo este a motivação do estudo desenvolvido, e o objetivo pretendido com o mesmo, onde são expostos os enfoques considerados.

O segundo capítulo é voltado para a explanação das teorias do estado da técnica e da revisão bibliográfica, onde são suscitados conceitos fundamentais para a interpretação dos resultados obtidos, com ênfase no processo de separação com membranas de matriz mista (MMM) para a remoção ou sequestro do CO<sub>2</sub>.

O terceiro capítulo trata da metodologia empregada, onde são descritas as estratégias e abordagens adotadas, os materiais utilizados, as formas de caracterização das partículas inorgânicas, bem como as técnicas empregadas para caracterização das membranas produzidas.

Os resultados deste estudo são apresentados e discutidos no quarto capítulo, onde são avaliados os produtos das caracterizações e também o desempenho observado das MMMs.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões atingidas e abordadas possíveis soluções para problemas pendentes, e ainda sugeridos futuros pontos a serem melhor investigados.

Uma vasta relação das referências bibliográficas consultadas, e que serviram como base para a presente dissertação, complementa o presente documento no seu sexto capítulo.

## CAPÍTULO II

---

### II.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### II.1. PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Membranas são barreiras seletivas que, com a influência de uma força motriz, promovem a separação ou captura de moléculas de interesse da corrente de alimentação, separando a mesma duas correntes distintas: o concentrado e o permeado. Este mecanismo encontra-se ilustrado na figura abaixo (Figura 7).

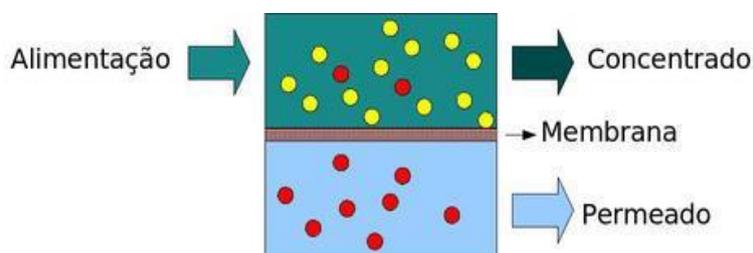


Figura 7 – Modelo esquemático do processo de separação por membranas.

Os processos comerciais de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membrana são em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos de gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada o transporte das diferentes espécies pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão (HABERT *et al.*, 2006).

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

- Economia de energia → tais processos, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis;

- Seletividade → importante característica dos PSM, visto que a separação é dada pela diferença entre as propriedades dos componentes, como tamanho, forma, carga elétrica, solubilidade e difusividade;

- Condições brandas de operação → são geralmente conduzidos em temperatura ambiente, sendo, por isso, indicados na separação de misturas com componentes termolábeis; e

- Simplicidade de operação e escalonamento → os processos de separação são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento. Os sistemas são modulares e os dados para dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão dos utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra.

As membranas podem ser classificadas conforme sua morfologia ou estrutura em densas ou porosas. Membranas densas são aquelas que envolvem etapas de dissolução e difusão através do material constituinte da membrana, enquanto que as porosas são aquelas cujo transporte ocorre preferencialmente por convecção, em que ocorre arraste do soluto pelo solvente (BAKER, 2004).

Ambas as membranas, densas ou porosas, podem ainda ser classificadas como isotrópicas, ou seja, apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da espessura; ou anisotrópicas, em outras palavras, apresentam características morfológicas diferentes ao longo da espessura. As membranas anisotrópicas caracterizam-se por uma região superior muito fina, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são formadas pelo mesmo material a membrana é chamada de anisotrópica integral, caso diferentes materiais sejam empregados a membrana e denominada anisotrópica composta (HABERT *et al.*, 2006). Geralmente, o tipo de membrana empregada para permeação de mistura gasosa é a densa anisotrópica, pois permitem um maior fluxo de permeado, já que a separação não ocorre por exclusão de tamanho e sim através do modelo de sorção-difusão, que será detalhado no item II.2.1.

Quanto à geometria, as membranas podem ser planas ou cilíndricas. A geometria cilíndrica dá origem aos módulos de membranas dos tipos: tubular, capilar e de fibra oca. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (HABERT *et al.*, 2006).

## **II.2. PERMEAÇÃO DE GASES EM MEMBRANAS**

A permeação de gás através de membranas é dada pelo transporte que ocorre como consequência do gradiente de potencial químico, pelo qual os componentes são transferidos em direção ao estado de menor potencial. Para membranas de separação de gases, normalmente este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos

componentes entre os lados da alimentação e do permeado (FIGOLI, 2001). As propriedades para a separação de gás de uma membrana são controladas pelo material e, também, pela morfologia das membranas (HABERT *et al.*, 2006).

As duas principais características que permitem avaliar o desempenho de uma membrana são:

- Permeabilidade, que é a medida do fluxo de um dado gás através da membrana; e
- Seletividade, que mede a preferência da passagem de um gás pela membrana em relação a outros também contidos na corrente de alimentação.

Tanto as membranas porosas quanto as densas podem ser utilizadas para separação de gases. As membranas porosas para esta finalidade podem ser divididas em três categorias de acordo com tamanho dos poros (BAKER, 2004):

- Se os poros forem relativamente grandes, de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , os gases permearão a membrana por fluxo convectivo, e nenhuma separação ocorrerá.
- Se os poros forem menores do que 0,1  $\mu\text{m}$ , ou seja, do mesmo tamanho ou menores do que o livre percurso médio das moléculas, o gás será separado por diferença de tamanho, e o mecanismo que predominará será a difusão de Knudsen.
- Finalmente, se os poros da membrana forem extremamente pequenos, da ordem de 5 a 20  $\text{Å}$ , os gases serão separados através de uma peneira molecular. O transporte através deste tipo de membrana é complexo e inclui tanto a difusão na fase gasosa quanto a difusão das espécies adsorvidas na superfície dos poros. Essas membranas ainda encontram-se em escala de laboratório.

Apesar do fato das membranas microporosas apresentarem o potencial de promover separação de gases com uma eficácia considerável, todas as separações de misturas gasosas por membranas, atualmente estudadas e utilizadas em indústrias, são membranas de matriz polimérica densa. Ou seja, em filme sem poros permanentes, apenas espaços intermoleculares devido às flutuações térmicas das cadeias poliméricas, denominados de volume livre, onde a referida permeação ocorre pelo mecanismo de sorção-difusão.

A figura abaixo ilustra exemplifica os diferentes tipos de permeação de gases através de membranas considerando o tamanho de poros das mesmas (Figura 8).

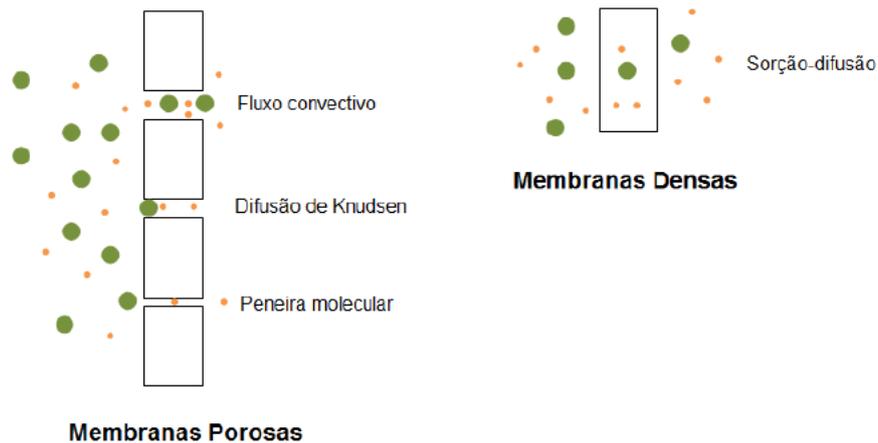


Figura 8 – Mecanismos de permeação de gases através de membranas porosas e densas. (Adaptado de BAKER, 2004).

### II.2.1. FENÔMENO DE SORÇÃO E DIFUSÃO

A teoria da sorção-difusão foi inicialmente proposta e estudada por GRAHAM em 1866, a partir da pesquisa com permeação de gás através de membranas densas homogêneas (BAKER, 2004). O referido modelo é adotado universalmente para o transporte de gases em polímeros e é composto três etapas fundamentais e subsequentes:

- a sorção das moléculas na superfície da membrana;
- a difusão das espécies dissolvidas através da matriz; e
- a desorção das espécies dissolvidas para o lado do permeado.

O referido mecanismo de sorção-difusão que ocorre em membranas densas encontra-se ilustrado da figura abaixo (Figura 9).



Figura 9 – Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas (Adaptado de PEISINO, 2009).

As etapas de sorção e difusão são as determinantes para o desejado transporte através da membrana. A primeira está relacionada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases fluida e polimérica, e é dependente da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico.

Na etapa de sorção pode ocorrer o aumento de volume da matriz da membrana, fenômeno conhecido como inchamento ou plastificação, em que se gera uma reestruturação do polímero devido ao afastamento das suas cadeias, facilitando a difusão dos penetrantes e causando, assim, um aumento do fluxo de permeado. Como consequência também desse aumento, tem-se a redução da capacidade seletiva da membrana. Devido a este efeito, o fator de separação não pode ser estimado diretamente dos dados de permeação de componentes puros. Além disso, efeitos de acoplamento, isto é, a modificação do fluxo permeado de um componente da mistura pela permeação de outro componente, também dificultam a previsão com base nos dados dos componentes puros (OLIVEIRA, 2012).

A difusão é um fenômeno cinético e está relacionada com a mobilidade da espécie permeante na matriz polimérica e a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Esta etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física da membrana, das propriedades físico-químicas da mistura a ser separada e também das interações permeante-permeante e permeante-membrana (FENG E HUANG, 1997).

A etapa de desorção, normalmente, não representa uma resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja baixa o suficiente para garantir que os permeantes passem rapidamente para o permeado (OLIVEIRA, 2012).

A permeação está baseada na solubilidade específica de gases pela membrana e sua difusão através da matriz densa. Portanto, a separação não é dependente somente da difusão, mas também das interações físico-químicas entre as espécies de gás e o polímero, o que determina a quantidade de gás que se pode acumular na matriz polimérica (BAKER, 2004).

O tipo de material empregado na fabricação da membrana tem influência direta na difusão dos gases, e os materiais poliméricos são os mais amplamente empregados, os quais dependendo da temperatura de operação podem estar em fase vítrea ou elastomérica, propriedade esta definida pela temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ).

O mecanismo de difusão é altamente afetado pela mobilidade segmental das cadeias poliméricas da membrana. No estado elastomérico, o polímero está a uma temperatura acima da  $T_g$ , onde há energia térmica suficiente possibilitando a

ocorrência de movimentos aleatórios das cadeias do polímero e criando assim regiões de espaço livre entre as referidas cadeias onde pequenas moléculas são capazes de permear. Estas regiões são denominadas volume livre.

Polímeros elastoméricos possuem um tempo de relaxação muito curto, ou seja, respondem rapidamente às tensões a que são submetidos, levando de imediato a um novo estado de equilíbrio. Um comportamento similar ocorre quando pequenas moléculas permeantes são absorvidas por estes polímeros à temperatura e pressão constantes, onde um novo estado de equilíbrio é rapidamente estabelecido (PEISINO, 2009).

Nas membranas elastoméricas, quando gases são sorvidos a baixas pressões ou quando a solubilidade é baixa no polímero, ou seja, quando as interações gás/polímero são fracas, a sorção pode ser simplificada: admite-se que o coeficiente de solubilidade  $S_i$  é uma constante independente da concentração sorvida a uma dada temperatura. Assim, a solubilidade do gás segue a Lei de Henry, é linearmente proporcional à sua pressão parcial na fase gasosa:

$$C_D = K_D \cdot p_i$$

Equação 1

onde  $C_D$  é a concentração do gás na matriz polimérica e  $K_D$  é a constante de sorção.

Neste caso a equação a seguir expressa a relação entre permeabilidade, difusividade e solubilidade de um gás em uma membrana:

$$P_i = S_i \cdot D_i$$

Equação 2

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusividade na membrana e  $S_i$  é o coeficiente de solubilidade.

Para a permeabilidade ( $P_i$ ), a unidade mais comumente empregada é o barrer (equivalente a  $10^{-10} \cdot \text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ).

No entanto, quando as interações entre o polímero e o permeante são fortes, como é o caso de vapores orgânicos e gases a altas pressões, o comportamento da concentração do permeante apresenta um grande desvio da Lei de Henry (PEISINO, 2009). Uma hipótese para este comportamento considera que as primeiras moléculas sorvidas tendem a aumentar o espaço entre as cadeias poliméricas, tornando mais fácil a sorção de moléculas subsequentes, implicando no efeito chamado de plastificação (POLLO, 2008; PEISINO, 2009).

Diferentemente, no estado vítreo a concentração sorvida segue o modelo de dupla-sorção, o qual admite a existência de duas regiões distintas. Na primeira o gás se dissolve no material utilizando o espaço entre as cadeias poliméricas causado pelo incompleto empacotamento das mesmas, onde a sorção é descrita pela lei de Henry. Já a segunda é caracterizada por uma mobilidade segmental restrita, onde a sorção é descrita pela isoterma de Langmuir, ou seja, admite-se a presença de microcavidades fixas na estrutura polimérica que se comportam como sítios de adsorção. Dessa forma, a concentração de gás na matriz polimérica vítrea é igual a soma da concentração de gás na matriz polimérica com a concentração máxima adsorvida nas microcavidades.

$$C = C_D + C_H$$

Equação 3

$$C_H = \frac{C'_H \cdot b \cdot P_i}{1 + b \cdot P_i}$$

Equação 4

$$C = K_D \cdot P_i + \frac{C'_H \cdot b \cdot P_i}{1 + b \cdot P_i}$$

Equação 5

onde  $C_H$  é a concentração máxima adsorvida nas microcavidades,  $b$  é uma constante de afinidade gás/polímero e  $C'_H$  representa a concentração de saturação nos sítios de adsorção.

Um dos materiais poliméricos mais explorados atualmente na obtenção de membranas para separação seletiva de gases e principalmente o CO<sub>2</sub> está a classe dos poliuretanos (PU). A maioria dos polímeros dessa família são elastoméricos nas temperaturas de operação comumente empregadas, o que propicia elevada permeabilidade e promissora seletividade.

## II.2.2. MODELO MATEMÁTICO

A partir do que foi exposto, a permeabilidade pode ser escrita a partir da Equação 6.

$$P_i = \frac{D_i \gamma_i}{\gamma_{i(m)} p_i^{SAT}}$$

Equação 6

Esta equação, apesar de não ser comumente usada para expressar a permeabilidade da membrana é interessante por demonstrar que elevados coeficientes de permeabilidade podem ser obtidos para compostos com: alto coeficiente de difusão ( $D_i$ ), limitada afinidade para a fase fluida (alto  $\gamma_i$ ), alta afinidade pelo material da membrana (pequeno  $\gamma_{i(m)}$ ), e uma baixa pressão de saturação ( $p_i^{SAT}$ ). De forma geral, o aumento da massa molar dos permeantes acarreta uma diminuição tanto no valor de  $p_i^{SAT}$  quanto no valor de  $D_i$ , criando um efeito competitivo no coeficiente de permeabilidade. Em polímeros vítreos, nos quais a etapa de difusão é a limitante, a permeabilidade cai drasticamente com o aumento da massa molar. Por outro lado, em polímeros elastoméricos, os dois efeitos são mais balanceados. Nestes,  $p_i^{SAT}$  é o termo dominante e a permeabilidade aumenta com a massa molar até um determinado valor limite (BAKER e WIJMANS, 1995; OLIVEIRA, 2012).

A determinação experimental da permeabilidade pode ser obtida através do rearranjo da Equação 3 resultando na Equação 7.

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p / l}$$

Equação 7

De acordo com esta equação, a permeabilidade é função do fluxo (quantidade do permeante  $i$  por unidade de tempo e área) que passa através de um filme de espessura  $l$ , por unidade de pressão. A eficiência da separação de uma membrana é descrita como a razão entre os componentes A e B no permeado sobre a razão destes componentes na alimentação, conhecida como seletividade ( $\alpha_{AB}$ ), como exemplificado na Equação 8.

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$

Equação 8

Em que  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  no lado do permeado, e  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na alimentação.

Já a seletividade ideal de um gás A em relação a outro gás B é definida como a razão entre as permeabilidades dos componentes puros conforme a Equação 9.

$$\alpha_{A/B} = P_A / P_B$$

Equação 9

### II.3. MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA

Em condições brandas de temperatura e pressão, as membranas poliméricas passam por um ótimo entre a limitação de permeabilidade e seletividade: quando a seletividade aumenta, diminui a permeabilidade, e vice-versa. Por outro lado, algumas membranas inorgânicas compostas por zeólitas, sílicas ou peneiras moleculares de carbono, oferecem uma melhor seletividade quando comparadas com polímeros. Em contra partida, são muito mais caras e apresentam maior dificuldade para ampliação de escala. Devido à necessidade de membranas mais eficientes que as de materiais inorgânicos e poliméricos, recentemente, desenvolveram-se as membranas de matriz mista - MMM (LI *et al.*, 2008; RODRIGUES, 2013).

A área requerida para uma dada separação é inversamente proporcional à permeabilidade da membrana. Conseqüentemente, uma alta permeabilidade conduz a um menor custo para o processo. Além das características de permeabilidade e seletividade, os materiais para produção de membranas também precisam ser térmica e quimicamente robustos e resistir à plastificação e aos efeitos de envelhecimento para garantir desempenhos satisfatórios por longos períodos de tempo (PINNAU *et al.*, 2001; CHUNG *et al.*, 2007).

ROBESON, em 1991, publicou um grande número de dados de permeação para diferentes tipos de membranas poliméricas, onde é mostrado em forma de diagrama de seletividade versus permeabilidade, que existe um limite superior (upperbound) para moléculas gasosas pequenas, tais como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O referido diagrama foi atualizado em 2008 pelo mesmo autor após novas pesquisas, e pode ser visto na Figura 10 abaixo.

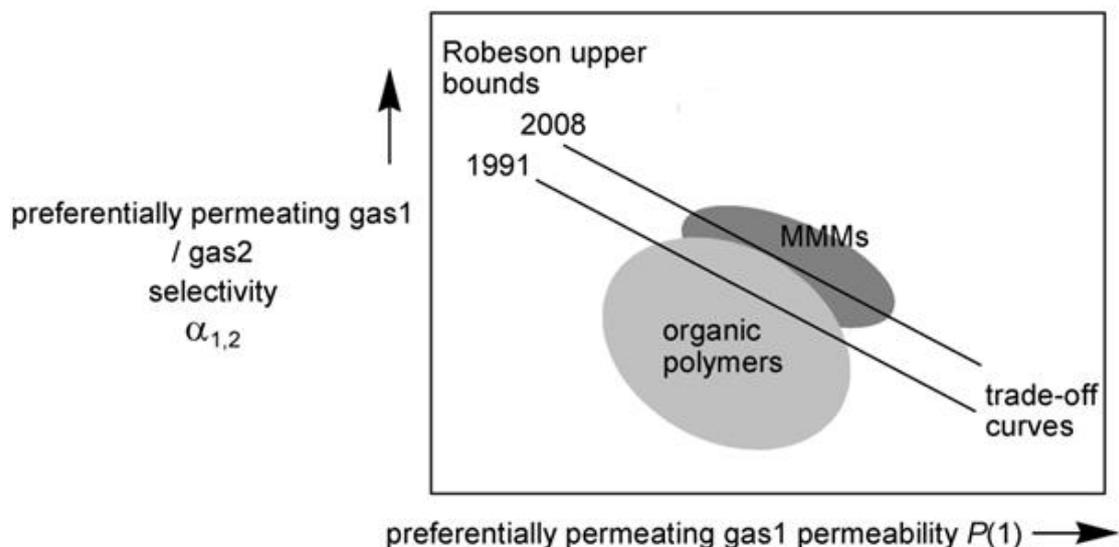


Figura 10 – Diagrama de Robeson para a separação de gases.

Membranas de matriz mistas são membranas híbridas contendo sólido, líquido ou ambas as cargas inorgânicas dispersas em uma matriz polimérica. Para permeação de gases, as MMM, geralmente, são compostas por uma fase contínua (polímero orgânico) e peneiras moleculares com diferentes tamanhos de poros (LI *et al.*, 2008) - Figura 11.

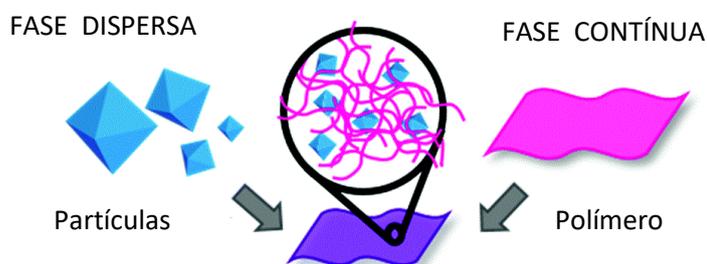


Figura 11 – Representação esquemática das fases de uma membrana de matriz mista.

Um estudo de HASHEMIFARD *et al.* (2010) revela que as MMM são muito eficientes para separação de misturas gasosas como  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , remoção de compostos orgânicos voláteis de efluentes e purificação de gás natural através da remoção de gás carbônico.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de aumentar o desempenho de membranas poliméricas de matriz mista, através da adição de diferentes concentrações de partículas inorgânicas, tais como zeólitas, sílicas mesoporosas, carvões ativados, nanotubos de carbono em diversos tipos de polímero, levando-se em consideração que tanto o tipo de polímero como a carga de material

inorgânico afetam a morfologia da membrana e, conseqüentemente, o desempenho da separação.

RODRIGUES (2013) afirmou que a estrutura química, a superfície e a distribuição de tamanho de partículas são as variáveis mais importantes em relação ao material a ser disperso na matriz. A incompatibilidade das partículas com o polímero e a porosidade são os principais fatores para que, MMM com zeólitas, sílicas ou carvões ativados não tenham sido, até ao momento, implementadas industrialmente (CHUNG *et al*, 2007).

RAFIQ *et al.* (2012) estudaram a aplicação de misturas de polímero (polisulfona/poliimida) e diferentes teores de partículas de sílica na preparação de membranas nanoestruturadas e avaliaram o transporte dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> através das membranas obtidas a pressão de 2 bar. Foi observado que a permeabilidade do CO<sub>2</sub> aumentou de modo diretamente proporcional a quantidade de sílica na matriz polimérica. Essa tendência permaneceu até a concentração de 15,2% (p/p). Após esse limite foi constatado a diminuição da permeabilidade do CO<sub>2</sub>. Analogamente, a seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> acompanhou o comportamento da permeabilidade de CO<sub>2</sub>, demonstrando uma otimização máxima de 103%.

SADEGHI *et al.* (2011), avaliaram o preparo de membranas de nanocompósitos de sílica e poliuretano, conseguindo aumentar a seletividade em torno de 60% para a separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, sem grande perda na permeabilidade.

Um outro estudo realizado por HASSANAJILI *et al.* (2013), visou avaliar o efeito de nanopartículas de sílica na permeabilidade dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para dois tipos de membranas híbridas, ambas com matriz de poliuretano, sendo uma de base éter e outra de base éster. Como resultado, a seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> aumentou de acordo com o aumento da concentração de sílica, para os dois tipos de MMM.

Em 2015, ALFAIA, Raquel adentrou nas pesquisas nesse ramo, estudando mais a fundo membranas poliméricas de poliuretano com cargas inorgânicas, principalmente de sílica, obtendo alguns bons resultados apresentados mais adiante.

### II.3.1. PARTE ORGÂNICA: POLÍMERO

A fase contínua da membrana é composta de um material polimérico. No caso do presente estudo, o material polimérico utilizado foi o poliuretano.

Poliuretano é um material resistente, flexível e durável fabricado que pode tomar o lugar de tinta, algodão, borracha, metal ou madeira em milhares de aplicações em praticamente todos os campos. Pode ser duro, como fibra de vidro, mole como

espuma de estofados, de proteção como o verniz, inflável como borracha ou pegajosa como cola.

Desde sua invenção na década de 1940, o poliuretano tem sido utilizado em uma ampla gama de itens, desde brinquedos de bebê para as asas do avião, e continua a ser adaptado para a tecnologia contemporânea, inclusive para utilização em membranas.

Os materiais poliméricos conhecidos como poliuretanos formam uma família de polímeros que são essencialmente diferentes da maioria dos outros plásticos, uma vez que não existe monômero de uretano e o polímero é quase invariavelmente criada durante a fabricação de um objeto em particular.

Os poliuretanos são feitas pelas reações exotérmicas entre álcoois com dois ou mais grupos reativos por molécula hidroxilo (-OH) (dióis, trióis, polióis) e isocianatos que têm mais do que um grupo isocianato reativo (-NCO) por molécula (di-isocianatos, poliisocianatos). Sua formula pode ser expressa conforme observado na Figura 12, onde é ilustrada a unidade que se repete ao longo de sua estrutura polimérica.

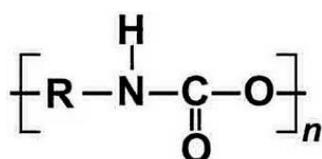


Figura 12 – Estrutura química do poliuretano

Poliuretanos elastoméricos podem possuir uma ou duas fases. Quando em fase única, são constituídos de fase homogênea com presença de ligações cruzadas químicas. Sistemas de duas fases apresentam segmentos rígidos e flexíveis separados por uma interface, que não se misturam devido à incompatibilidade entre essas fases. Os domínios rígidos se mantêm unidos por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, enquanto que as ligações entre os domínios rígidos e flexíveis não são favorecidas. Estes polímeros são classificados como semicristalinos possuindo, geralmente, duas transições vítreas: uma temperatura mais baixa associada aos domínios flexíveis, e uma temperatura mais elevada, relativa aos domínios rígidos (KRICHELDORF *et al.*, 2005). Uma representação esquemática destes polímeros segmentados é apresentada na Figura 8.

O poliuretano utilizado neste trabalho é elastomérico, ou seja, apresenta temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, e portanto, possui uma elevada flexibilidade das cadeias e conseqüentemente boa permeabilidade.

Desta forma, a estrutura do poliuretano apresenta dois tipos de segmentos, os rígidos e os flexíveis, e eventualmente ligações cruzadas, como pode ser observado na Figura 13.

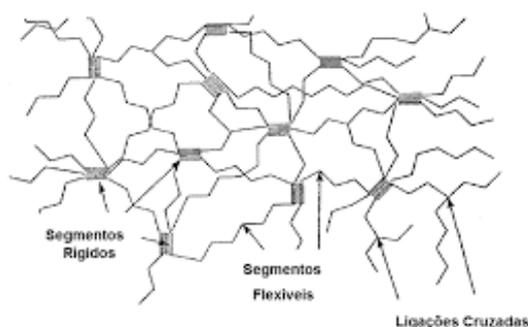


Figura 13 – Representação esquemática das cadeias de poliuretano.

Um estudo de HASHEMIFARD *et al.* (2010) revela que as MMM são muito eficientes para separação de misturas gasosas como  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , remoção de compostos orgânicos voláteis de efluentes e purificação de gás natural através da remoção de gás carbônico.

### II.3.2. PARTE INORGÂNICA: PARTÍCULAS

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de aumentar o desempenho de membranas poliméricas de matriz mista, através da adição de diferentes concentrações de partículas inorgânicas, tais como zeólitas, sílicas mesoporosas, carvões ativados, nanotubos de carbono em diversos tipos de polímero, levando-se em consideração que tanto o tipo de polímero como a carga de material inorgânico afetam a morfologia da membrana e, conseqüentemente, o desempenho da separação.

RODRIGUES (2013) afirmou que a estrutura química, a superfície e a distribuição de tamanho de partículas são as variáveis mais importantes em relação ao material a ser disperso na matriz. A incompatibilidade das partículas com o polímero e a porosidade são os principais fatores para que, MMM com zeólitas, sílicas ou carvões ativados não tenham sido, até ao momento, implementadas industrialmente (CHUNG *et al.*, 2007).

RAFIQ *et al.* (2012) estudaram a aplicação de misturas de polímero (polisulfona/poliimida) e diferentes teores de partículas de sílica na preparação de membranas nanoestruturadas e avaliaram o transporte dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  através das membranas obtidas a pressão de 2 bar. Foi observado que a permeabilidade do  $\text{CO}_2$  aumentou de modo diretamente proporcional à quantidade de sílica na matriz

polimérica. Essa tendência permaneceu até a concentração de 15,2% (p/p). Após esse limite foi constatado a diminuição da permeabilidade do CO<sub>2</sub>. Analogamente, a seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> acompanhou o comportamento da permeabilidade de CO<sub>2</sub>, demonstrando uma otimização máxima de 103%.

SADEGHI *et al.* (2011), avaliaram o preparo de membranas de nanocompósitos de sílica e poliuretano, conseguindo aumentar a seletividade em torno de 60% para a separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, sem grande perda na permeabilidade.

Um outro estudo realizado por HASSANAJILI *et al.* (2013), visou avaliar o efeito de nanopartículas de sílica na permeabilidade dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para dois tipos de membranas híbridas, ambas com matriz de poliuretano, sendo uma de base éter e outra de base éster. Como resultado, a seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> aumentou de acordo com o aumento da concentração de sílica, para os dois tipos de MMM.

As partículas adicionadas em matrizes poliméricas para síntese de MMM e estudo de permeação de gases mais encontradas na literatura, são: zeólitas, sílica e MOF (Estruturas supramoleculares híbridas - metal orgânicas).

### II.3.2.1. SÍLICA

A sílica é um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e grupos silanóis (Si-OH) na superfície. Forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicações, como na indústria (NASSAR, 2002).

A Figura 14 tem a representação esquemática da estrutura da sílica.

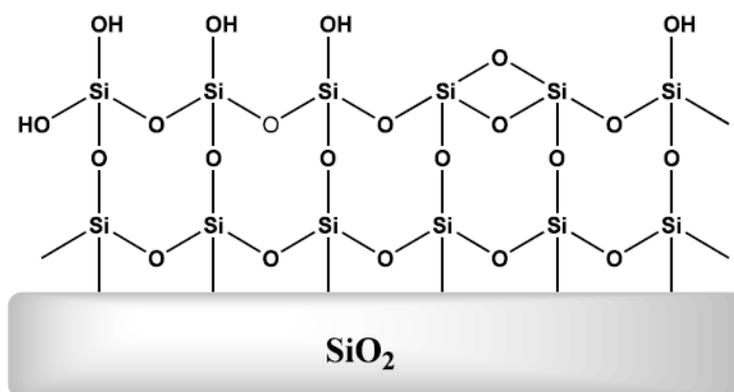


Figura 14 – Representação esquemática da estrutura da sílica.

A principal propriedade estudada na sílica está relacionada à sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto ao estudo das propriedades de

adsorção de moléculas ou íons (NASSAR, 2002). A modificação da superfície da sílica com um grupamento amino ou carboxílico que pode servir como sítio ativo, conferindo assim novas capacidades de interação às partículas (RAHMAN *et al.*, 2009). Essa modificação pode ser feita através da condensação de alcoxissilanos funcionalizados sobre a superfície da sílica ou durante a síntese da mesma pelo processo sol-gel (DASH *et al.*, 2008).

Sobre a superfície dos materiais de sílica podem ser incorporados heteroátomos ou grupos orgânicos, obtendo-se assim um material com novas propriedades, porém ainda com as características físicas da sílica. Estes grupos funcionais ancorados sobre a superfície são os responsáveis pelas propriedades químicas. Utiliza-se basicamente de dois métodos para a modificação de sílica, a técnica de “grafting”, também chamado de enxerto, no qual os grupos funcionais são inseridos numa etapa pós-síntese, método este utilizado no presente estudo, e a co-condensação ou síntese direta, em que os compostos são adicionados juntamente com a fonte de sílica.

A metodologia utilizada foi adaptada do artigo de Shige Wang *et al.* (2011), onde ele faz diversos testes de funcionalização e avaliação dos produtos obtidos.

A Figura 15 mostra o método de funcionalização pós-síntese com os organosilanos e os grupos silanóis livres na superfície do produto final.

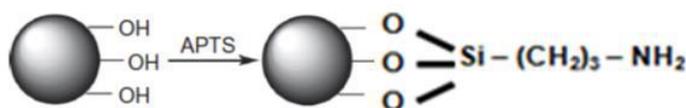


Figura 15 - Funcionalização via enxerto para materiais de sílica com a utilização de um agente sililante contendo o grupo orgânico funcional desejado.

Membranas de polisulfona com partículas de sílica mesoporosa dispersas foram empregadas para permeação de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A permeabilidade de todos os gases testados aumentou, à medida que a concentração mássica de material inorgânico na matriz polimérica foi elevada. Entretanto, como o percentual de melhoria da permeabilidade foi semelhante para esses gases, a seletividade se manteve praticamente constante em relação ao desempenho da membrana sintetizada apenas com o polímero. As seletividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> obtidas foram 28,5 tanto para a membrana de polisulfona pura quanto para MMM com 10% de sílica, e 23,8 para MMM com 20% de sílica. O desempenho para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> foi 25,1 para a membrana apenas de

polímero, 23,7 para a MMM com 10% de sílica e por fim 19,4 para a membrana com 20% de sílica (PARK *et al.*, 2014).

Um outro método de funcionalização experimentado foi o plasma a frio, o qual é largamente utilizado pelos pesquisadores que trabalham com nanopartículas, uma vez que estas são extremamente instáveis e tendem à agregação devido a alta energia superficial.

Embora tratamentos por química úmida sejam processos de relativa simplicidade e operem satisfatoriamente para alguns casos, a funcionalização por esse método nem sempre tem permitido um controle da aglomeração do material nanoparticulado que ocorre muito facilmente nas reações úmidas.

Em laboratório a geração do estado de plasma se faz pelo uso de um reator preenchido com um gás de interesse onde é possível a ionização de espécies pela aplicação de sinal entre eletrodos dispostos internamente, são assumidas como padrões de frequência os intervalos de (Assis, 2000): - menores que 100 kHz (Baixa frequência) - 13,56 MHz (Radiofrequência) - 2,45 GHz (Microonda) A eficiência de uma reação por plasma está relacionada com a energia necessária para manutenção do estado ionizado. Nesta condição as espécies geradas interagem no estado ionizado e sobre a superfície de interesse em diversas reações como as ilustradas na Figura 16.

O tratamento por plasma pode ser empregado para promover a oxidação ou a polarização superficial de forma homogênea. Um aspecto importante é que topografias irregulares podem ser tratadas de forma contínua com a admissão de grupos funcionais de interesse. Superfícies cerâmicas, metálicas ou poliméricas podem ter sua atividade ou molhabilidade total ou parcialmente alterada pela implantação de grupos polares afins.

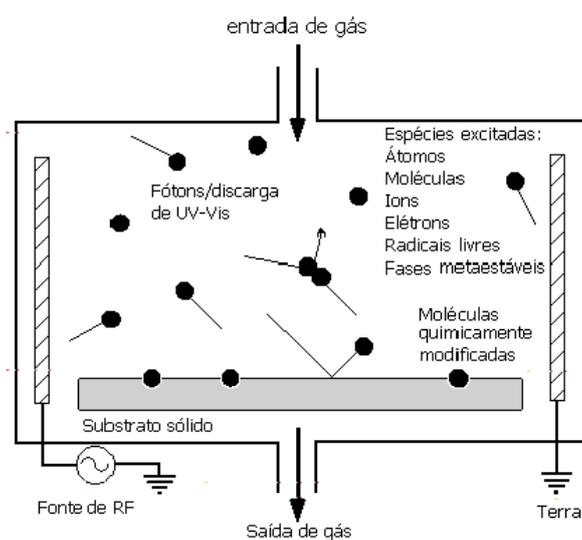


Figura 16 – Esquema de um reator e das reações ocorridas por plasma a frio (Adaptado de Embrapa, 2001)

A funcionalização de superfícies ocorre pela implementação de grupos funcionais diversos. Em especial grupos do tipo SiCl são os mais encontrados na literatura e são gerados a partir de ambientes de plasma de SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub> e SiCl<sub>4</sub> (Denes et al., 1996). Esses grupos têm sido incorporados a materiais óxidos inorgânicos e compostos orgânicos, seja para o estabelecimento de superfícies de alta hidrofiliabilidade ou como uma funcionalização intermediária para derivatizações secundárias de acoplamento de moléculas (Rowell, 1998).

ALFAIA (2015) também investigou a influência da adição de partículas de sílica micrométrica comercialmente funcionalizadas, estudo este que também motivou o presente estudo. Nesta pesquisa foi descoberto um grande aumento na permeabilidade da membrana especificamente para o CO<sub>2</sub>, fato este bastante promissor e que desencadeou o interesse na investigação da influência de nanopartículas de sílica, uma vez que estas possuem uma maior área superficial e poderiam, em teoria, aumentar o desempenho da membrana no que tange o transporte dos gases de interesse seletivamente.

Para que fosse possível uma comparação da influência do tamanho de partícula, novas membranas e análises foram realizadas também com a sílica micrométrica de modo a validar a metodologia e caracterizações realizadas para uma adequada conclusão.

#### II.3.2.2. SÍLICA NANOMÉTRICA

Nanopartículas são partículas cujo tamanho ou diâmetro médio da partícula encontra-se entre 1 e 100 nanômetros (nm). Em nanotecnologia, uma partícula é definida como um pequeno objeto que se comporta como uma unidade inteira em termos de seu transporte e propriedades, por possuírem uma área superficial muito maior e conseqüentemente maior energia de superfície, sendo na maioria das vezes instáveis em condições normais de temperatura e pressão.

Assim, as nanopartículas podem ou não exibir propriedades relacionadas com o tamanho, as quais diferem significativamente daquelas observados em partículas finas ou materiais volumoso, assim o diâmetro suficientemente pequeno de uma

nanopartícula as conferem propriedades físicas e químicas diferenciadas, de maneira mensurável, daquelas dos materiais em estado bruto.

O transporte de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em MMM com matriz de poliuretano e diferentes nanopartículas de sílica foi investigado por HASSANAJILI *et al.* (2014). Foram aplicadas cargas de sílicas comerciais modificadas (com octisilano e polidimetilsiloxano) e não modificadas, separadamente. A adição de ambos os tipos de partículas de sílica na matriz aumentou tanto a permeabilidade quanto a seletividade para o CO<sub>2</sub>. As membranas com 15% (p/p) de sílica não modificada apresentaram uma otimização de 124,2% na seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, enquanto que as MMM com a mesma quantidade de nanopartículas modificadas melhorou 61,35%. Segundo os autores a adição de sílica afeta o empacotamento das cadeias poliméricas e aumenta o volume livre.

A seguir, na Tabela 2, encontra-se uma seleção de resultados encontrados na literatura sobre o desempenho de algumas MMM aplicadas na permeação dos sistemas gasosos de maior interesse, relacionados com esse trabalho.

MMM polímero/carga	PRESSÃO E TEMP.	% CARGA (P/P)	PERMEABILIDADE (BARRER)			SELETIVIDADE		REFERENCIA
			CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
PU/SiO <sub>2</sub>	6 bar a 23°C	0	1,43		0,17		8,0	HASSANAJILI <i>etal.</i> , 2013
		5	2,32	-	0,25		9,1	
		10	3,68		0,32		11,2	
		15	4,84		0,38		12,4	
PU/SiO <sub>2</sub>	10 bar a 25°C	0	200,00	8,00	19,50	25,0	10,3	SADEGHI <i>et al.</i> , 2011
		2,5	180,00	6,32	15,00	28,5	12,0	
		5	170,00	5,08	13,28	33,4	12,8	
		10	150,00	4,10	11,63	36,0	12,9	
		20	128,80	3,12	9,91	41,25	13,0	

Tabela 2 – Desempenho da permeação de gases para MMMs de PU com carga de sílica.

O efeito da adição de partículas na matriz polimérica ainda é bastante desconhecido, pois dependendo da natureza, da morfologia, do tamanho e da quantidade do material disperso no polímero, a resposta da permeação de gases pode ser consideravelmente diferente. Neste contexto, a investigação desse efeito vem sendo largamente realizada e se mostra uma área bastante promissora.

#### **II.4. TRANSPORTE FACILITADO NA PERMEAÇÃO DE GASES EM MEMBRANAS**

A adição de transportadores na matriz polimérica visa a promoção de um transporte facilitado de determinada espécie além da permeação pelo mecanismo sorção-difusão. Segundo SHEN *et al.* (2006), a presença de transportadores na membrana pode aumentar significativamente a permeabilidade e a seletividade para uma das espécies gasosas, o que foi também confirmado por diversos estudos aqui citados. As principais vantagens das membranas de transporte facilitado em relação às membranas convencionais residem em sua seletividade, dada pela especificidade da reação entre o transportador e o soluto, e o fluxo aumentado, especialmente para pressões parciais pequenas da espécie de interesse, que favorecem o mecanismo reativo (FIGOLI *et al.*, 2001, CUSSLER *et al.*, 1989; NOBLE, 1992; PINNAU e TOY, 2001; SILVA, 2009).

O transporte facilitado, para o gás carbônico, por grupamentos aminas (presentes na sílica funcionalizada) introduzidos na matriz polimérica, é esperado devido à interação ácido-base fraca entre as moléculas de CO<sub>2</sub> e os agentes transportadores. ZOU e WINSTON HO (2006) provaram que grupos aminas podem interagir com moléculas de CO<sub>2</sub> através de uma reação de complexação reversível. Assim, as aminas primárias são eficientes na captura do referido gás em processos de separação com membranas (HAMOUDA *et al.*, 2010; NOBLE e KOVAL, 2006).

A adição de transportadores na matriz polimérica visa a promoção de um transporte facilitado de determinada espécie além da permeação pelo mecanismo sorção-difusão. Segundo SHEN *et al.* (2006), a presença de transportadores na membrana pode aumentar significativamente a permeabilidade e a seletividade para uma das espécies gasosas, o que foi também confirmado por diversos estudos aqui citados.

As principais vantagens das membranas de transporte facilitado em relação às membranas convencionais residem em sua seletividade, dada pela especificidade da reação entre o transportador e o soluto, e o fluxo aumentado, especialmente para

pressões parciais pequenas da espécie de interesse, que favorecem o mecanismo reativo (FIGOLI *et al.*, 2001).

CUSSLER *et al.* (1989) propuseram um mecanismo baseado em saltos das moléculas de gás entre os agentes transportadores na membrana polimérica (vide Figura 16).

O processo de difusão de gases em membranas poliméricas convencionais também ocorre via saltos. A diferença em relação ao transporte facilitado está na frequência com que os saltos ocorrem, porque a presença de transportadores fixos na membrana envolve reação química reversível (complexação). Logo, a frequência de ocorrência dos saltos no transporte facilitado é maior e conseqüentemente a permeação se torna mais favorecida.

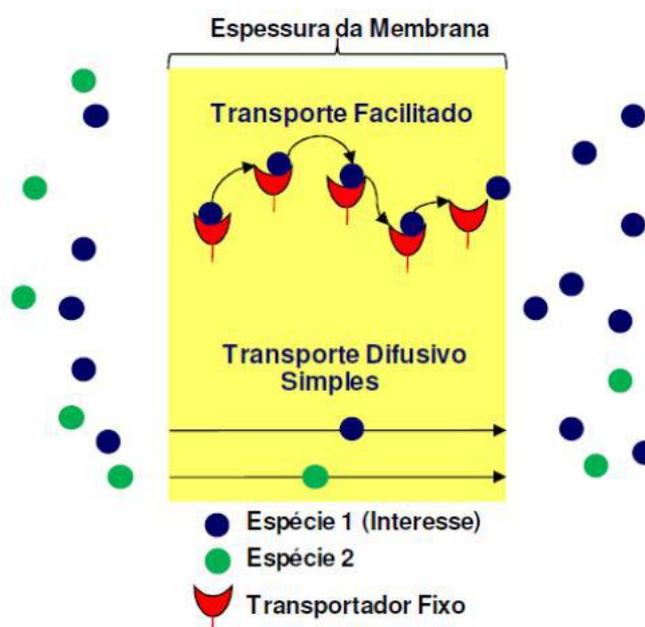


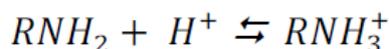
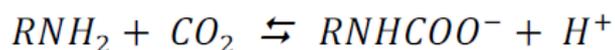
Figura 17 - Representação esquemática do mecanismo de transporte facilitado em membranas (Adaptado de SILVA, 2009).

Este mecanismo também pressupõe que os saltos somente serão efetivos se os agentes complexantes estiverem próximos o suficiente, possibilitando o salto da molécula de soluto de um sítio para outro até atingir a outra superfície da membrana (SILVA, 2009). Assim, considera a existência de um limite de percolação, ou seja, com a diminuição da concentração do agente complexante a distância entre dois sítios ativos aumenta, dificultando a ocorrência do transporte facilitado. Logo, este mecanismo requer uma concentração de transportador limite, pois abaixo desta concentração não ocorrerá transporte facilitado na cadeia polimérica (CUSSLER *et al.*, 1989; NOBLE, 1992; PINNAU e TOY, 2001; SILVA, 2009).

Um outro fator que influencia consideravelmente o transporte facilitado é efeito da pressão de alimentação, que foi estudado por SHEN *et al.* (2006). De acordo com esses autores, a permeabilidade do CO<sub>2</sub> aumenta com a diminuição da pressão de operação. Essa é uma característica do mecanismo de transporte facilitado, pois com a elevação da pressão o equilíbrio da reação reversível é deslocado no sentido de complexar os transportadores fixos, que estão em quantidade limitada, aproximando-se assim progressivamente da capacidade de complexação máxima.

O transporte facilitado, para o gás carbônico, por grupamentos aminas (presentes na sílica) introduzidos na matriz polimérica, é esperado devido à interação ácido-base fraca entre as moléculas de CO<sub>2</sub> e os agentes transportadores.

ZOU e WINSTON HO (2006) provaram que grupos aminas podem interagir com moléculas de CO<sub>2</sub> através de uma reação de complexação reversível. Assim, as aminas primárias são eficientes na captura do referido gás em processos de separação com membranas (HAMOUDA *et al.*, 2010; NOBLE e KOVAL, 2006). Tais reações são exemplificadas abaixo.



De acordo com o modelo de dupla-sorção, a curva da permeabilidade da espécie com afinidade com os sítio ativos versus diferencial de pressão deve apresentar a configuração da Figura 18.

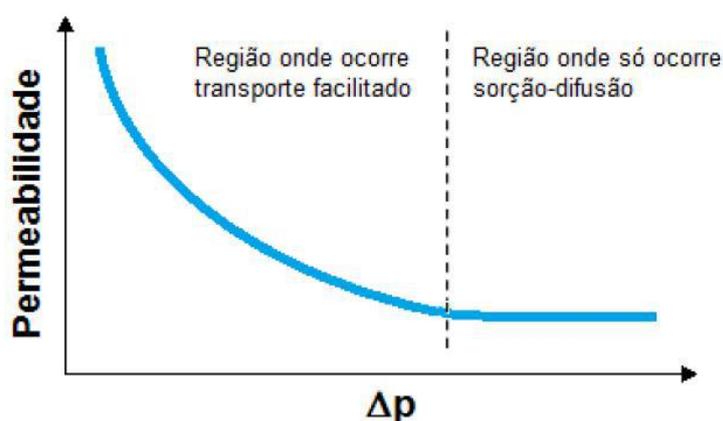


Figura 18 - Curva da permeabilidade X diferencial de pressão segundo o modelo de dupla-sorção.

Conforme a pressão de alimentação é elevada o número de grupos transportadores livres na membrana vai se esgotando, até o momento da exaustão, onde o transporte facilitado cessa. Logo, podemos observar que o transporte facilitado se dá majoritariamente a baixas pressões de operação.

## CAPÍTULO III

---

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1. MATERIAIS

Para o processo de funcionalização da sílica, por via úmida, através da ancoragem de grupamentos amino na superfície da mesma foram necessários os seguintes reagentes:

- Nanopó de sílica da Sigma –Aldrich de diâmetro médio de 12 nm, área específica de 175 a 225 m<sup>2</sup>/g. Esta sílica foi denominada neste estudo como sílica nanométrica (SN);
- Etanol absoluto com 99,9% de pureza da Vetec;
- Água destilada microfiltrada; e
- 3-amino-propil-trimetoxi-silano (APTMS) com 97% de pureza da Sigma-Aldrich.

Os reagentes utilizados para o processo de funcionalização da sílica por plasma a frio foram:

- O mesmo nanopó de sílica, i.e., sílica nanométrica (SN); e
- Etileno diamina com 99,9% de pureza da Vetec.

Os reagentes utilizados na síntese e preparo das membranas densas planas integrais foram:

- Poliuretano (PU) de base éter da série Elastollan da Basf, denominados como PU 1185A10. Este é um termoplástico comercial composto de um grupo diisocianato aromático (4,4-metileno-bis-diisocianato - MDI), um polioliopoliéter e o 1,4-butanodiol como extensor de cadeia. Esse polímero apresenta dureza (*Shore*) igual à 86, massa específica 1,12g/cm<sup>3</sup>, alongamento de 640% e tensão de ruptura de 33MPa, conforme o fabricante;
- Tetrahidrofurano (THF) 99,9% de pureza da Sigma-Aldrich;

Na Tabela 3 estão ilustradas as estruturas moleculares dos reagentes utilizados neste trabalho:

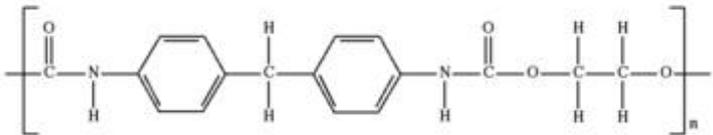
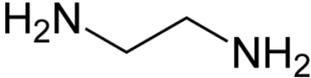
REAGENTE	ESTRUTURA MOLECULAR
Poliuretano (PU)	
Tetrahidrofurano (THF)	
Etilenodiamina	

Tabela 3 – Estrutura molecular dos reagentes.

As partículas inorgânicas empregadas na síntese das membranas de matriz mista produzidas foram:

- Sílica cromatográfica funcionalizada com grupo amina da Sigma-Aldrich (Código: 364258), de tamanho médio 40-63  $\mu\text{m}$ , área específica de 550  $\text{m}^2/\text{g}$  e aproximadamente 1mmol/ $\text{g}_{\text{NH}_2}$ . Foi denominada nesse trabalho como Sílica Micrométrica funcionalizada (SMF);
- Nanopó de sílica, ou sílica nanométrica (SN);
- Sílica nanométrica funcionalizada via úmida (SNF); e
- Sílica nanométrica funcionalizada via plasma a frio (SNFP).

Na Tabela 4 estão ilustradas as representações esquemáticas das fórmulas estruturais das partículas inorgânicas utilizadas neste trabalho.

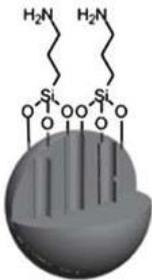
PARTÍCULA	ESTRUTURA MOLECULAR
Sílica Nanométrica (SN)	
Sílica Nanométrica Funcionalizada (SNF)	
Sílica Micrométrica Funcionalizada (SMF)	

Tabela 4 – Representação das partículas inorgânicas

## III.2. MÉTODOS

### III.2.1. FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA NANOMÉTRICA VIA ÚMIDA

A preparação das nanopartículas inorgânicas consiste na secagem em estufa como um processo de preparação do material, que é extremamente higroscópico, e posteriormente a realização da etapa de funcionalização através de quatro procedimentos distintos que foram testados, todos em reator com coluna de refluxo conforme o esquema ilustrado na Figura 19.



Figura 19 – Representação esquemática do reator utilizado no processo de funcionalização da sílica.

✓ **Método I**

Este procedimento consistiu na reação da sílica em meio alcoólico com o APTMS na presença de água (RAFIQ *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011). A reação foi conduzida em balão volumétrico com coluna de refluxo, sob agitação durante o período de 1 hora e banho de aquecimento a 70°C. As proporções molares utilizadas foram de 1 de sílica, 7,6 de etanol, 6,4 de água e 0,1 de APTMS. O volume de APTMS utilizado foi adicionado gota a gota sob a suspensão de sílica.

Decorrido o período de funcionalização, a fase alcoólica foi retirada e o sobrenadante, consistindo na sílica funcionalizada, foi seco em estufa a 60° C por 24h.

✓ **Método II**

Este procedimento consistiu na reação da sílica em meio alcoólico com o APTMS na ausência de água (RAFIQ *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011). A reação foi conduzida em balão volumétrico com coluna de refluxo, sob agitação durante o período de 1 hora e banho de aquecimento a 70°C. As proporções molares utilizadas foram de 1 de sílica, 7,6 de etanol e 0,1 de APTMS. O volume de APTMS utilizado foi adicionado gota a gota sob a suspensão de sílica.

Decorrido o período de funcionalização, a fase alcoólica foi retirada e o sobrenadante, consistindo na sílica funcionalizada, foi seco em estufa a 60° C por 24h e o produto obtido foi posteriormente macerado para cominuição das partículas.

✓ **Método III**

O procedimento inicial foi idêntico ao Método II. Decorrido o período de funcionalização, o produto final foi levado à centrífuga por 15 minutos para separação de fases. A fase alcoólica foi retirada e parte do sobrenadante, consistindo na sílica funcionalizada, e parte foi seca em estufa a 60° C por 24h e posteriormente o produto macerado para cominuição das partículas. A outra parte foi utilizada, em forma de lama, diretamente na síntese de membranas.

✓ **Método IV**

Este procedimento consistiu na reação da sílica em meio alcoólico com o APTMS na ausência de água (RAFIQ *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011). A reação foi conduzida em balão volumétrico com coluna de refluxo, sob agitação durante o período de 1 hora a temperatura ambiente. As proporções molares utilizadas foram de 1 de sílica, 7,6 de tolueno e 0,4 de APTMS. O volume de APTMS utilizado foi adicionado gota a gota sob a suspensão de sílica.

Decorrido o período de funcionalização, o produto final foi filtrado à vácuo com papel de filtro de alta gramatura. A filtrado foi seco em estufa também a vácuo a 90° C por 8h. O produto obtido foi posteriormente macerado para cominuição das partículas.

A exclusão da etapa de secagem do produto da etapa de funcionalização no método 3 objetivou a não aglomeração da sílica nanométrica, que em todas as metodologias antes testadas apresentava uma considerável e indesejada aglomeração e aumento do tamanho de partícula, onde ela deixava de ser nanométrica passando a apresentar um tamanho micrométrico.

Através da utilização da lama, foi visualmente clara a melhor dispersão da sílica na solução polimérica, que ficou completamente homogênea e translúcida.

### III.2.2. FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA NANOMÉTRICA POR PLASMA

A funcionalização por plasma a frio foi conduzida no laboratório de modificações de superfícies do Programa de Engenharia de Materiais da COPPE, sob a supervisão da professora Renata Simão.

Uma quantidade de sílica nanométrica foi adicionada ao reator tubular, o qual foi acoplado ao sistema que gira dentro de uma bobina que cria um campo elétrico. Através da criação de vácuo, o reator preenchido com o gás da etilenodiamina, que foi acoplado em uma das pontas do reator e foi possível a ionização de espécies pela aplicação de corrente elétrica. O tempo de reação foi de 30 minutos, sob uma potência de 45 w.

A Figura 19 retrata o equipamento utilizado para funcionalização do material de sílica nanométrico. A Figura 20 mostra o equipamento montado com as nanopartículas de sílica alimentadas ao reator rotativo antes do início do processo.

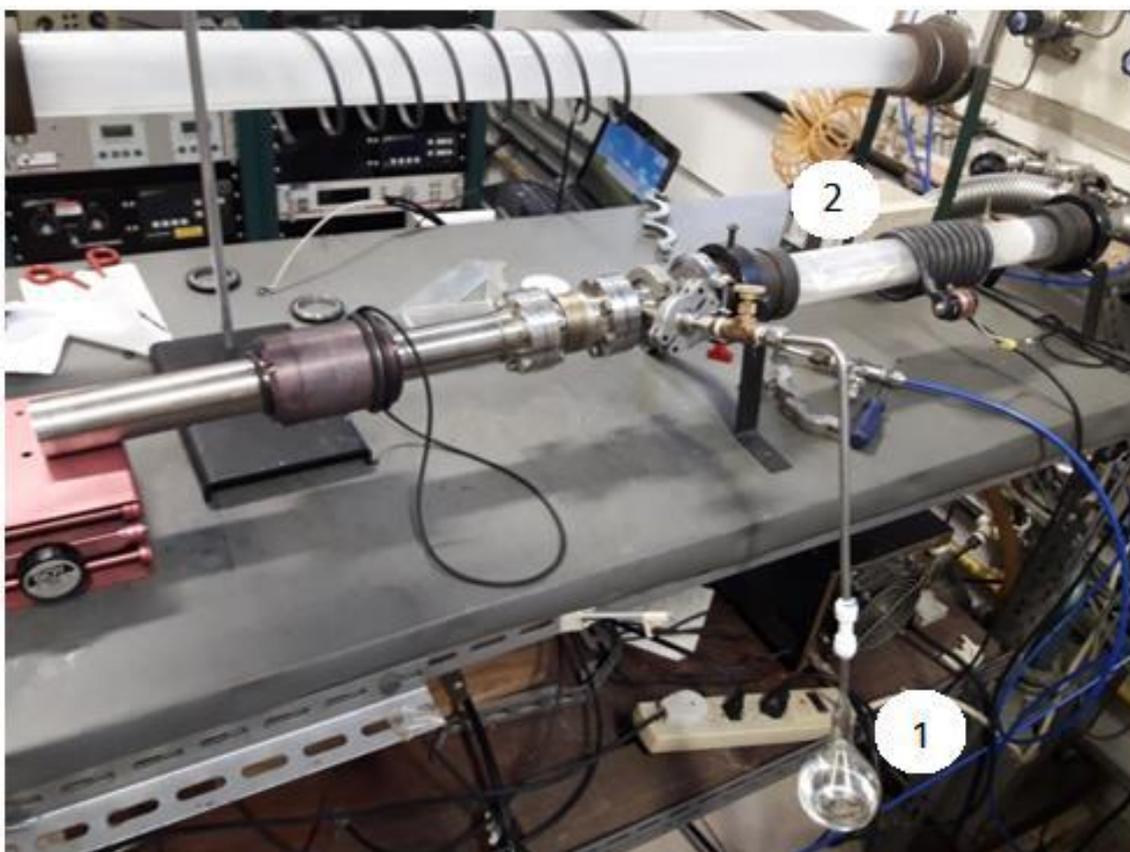


Figura 20 – Equipamento de Plasma a frio do Laboratório de Modificação de superfícies do Programa de Engenharia de Materiais da COPPE/UFRJ, onde 1 é o balão com o reagente de funcionalização e 2 é o reator envolto por uma bobina de fio de cobre.

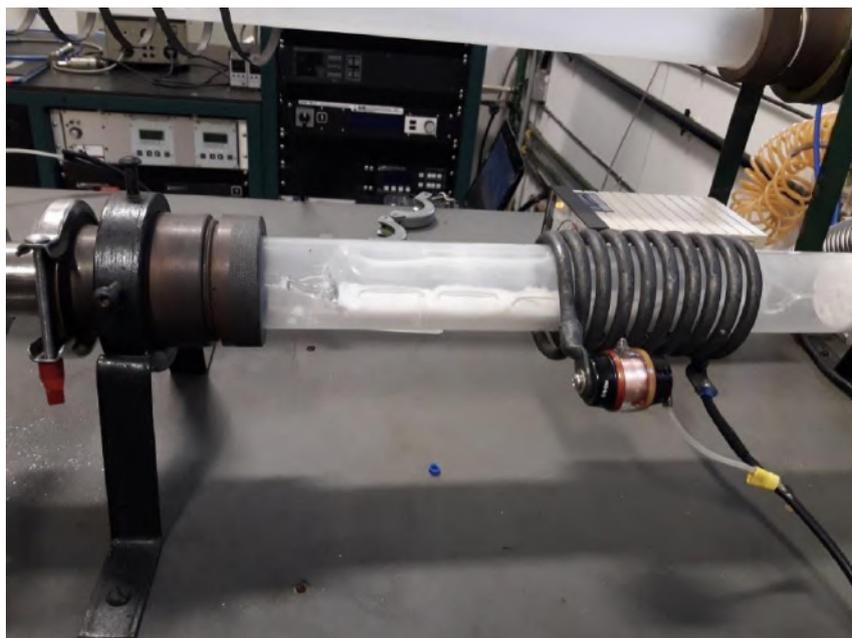


Figura 21 - Fotografia do equipamento de plasma com a nanosilica dentro do reator rotatório.

Como a partícula nanométrica é muito leve, houve uma grande perda pelas aberturas laterais do reator tubular, por onde as partículas caíam para a superfície de vidro externa do sistema. O rendimento obtido de produto final foi bem baixo, porém suficiente para testes.

Através da fotografia ilustrada na Figura 22 ilustra o equipamento em funcionamento com o plasma ativo, onde pode ser observado a perda de material ocorrida durante o processo de funcionalização por plasma.

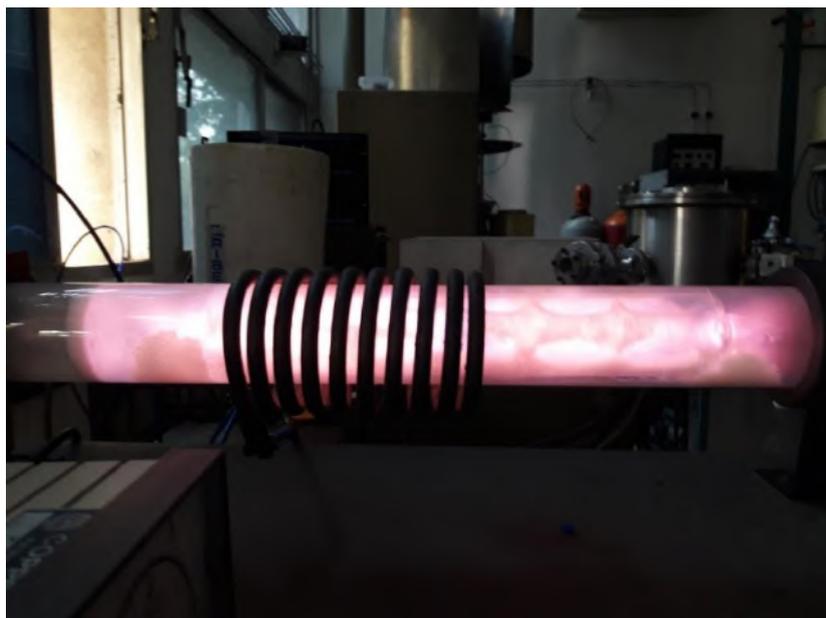


Figura 22 – Equipamento de plasma durante o processo de funcionalização.

A quantidade do produto que permaneceu dentro do reator foi caracterizada e membranas foram sintetizadas e caracterizadas em termos de desempenho. Alguma agregação foi verificada, porém o material continuou com dimensões nanométricas.

### III.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS

A caracterização de todas as partículas inorgânicas utilizadas foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar.

As micrografias das partículas foram obtidas em um equipamento Quanta 250, FEI Company com aumento mínimo de 500 vezes. As várias amostras foram metalizadas (revestidas com fina camada de ouro) em um metalizador a frio (Quorum modelo Q150R), procedimento feito devido à não-condução de elétrons pelo material analisado.

A técnica de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier foi aplicada nas partículas principalmente para evidenciar a presença de grupo amina, bem como avaliar as ligações do silício. O equipamento aplicado nessa análise foi o Perkin Elmer com ATR (Attenuated Total Reflection) - Refletância Total Atenuada, na região de 4.000 à 650 $\text{cm}^{-1}$ , 64 varreduras por espectro e resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de interesse buscadas nesta análise estão pontuadas na Tabela 5.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Referência
3500 – 3000	OH (estiramento)	SILVERSTEIN et al., 2006
1630	OH (deformação angular)	LEE et al., 2007
1120	Si-O-Si (estiramento)	SOVIC et al., 2011, WHITE e TRIPP, 2000
890	Si-OH (estiramento)	SOVIC et al., 2011, WHITE e TRIPP, 2000
996	Si-O-H (vibração do H)	WHITE e TRIPP, 2000
2926	O-CH <sub>3</sub> (estiramento assimétrico)	WHITE e TRIPP, 2000
1400 - 1300	CH <sub>2</sub> (modos de vibração)	SILVERSTEIN et al., 2006
1510	N-H (deformação angular)	SILVERSTEIN et al., 2006, SOVIC et al., 2011
1223	C-N (deformação axial)	SILVERSTEIN et al., 2006, SOVIC et al., 2011

Tabela 5 - Posições das bandas e atribuições dos espectros absorção no infravermelho

A análise elementar foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, em um equipamento analisador elementar Flash 2000, que determina com excelente exatidão teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nas amostras de sílica. Esta análise visa a verificação da eficiência da funcionalização pela ancoragem de grupamentos amino, os quais indicariam um teor de nitrogênio no resultado da análise.

#### **III.2.4. PREPARO DE MEMBRANAS DENSAS**

A região interfacial, que é uma fase de transição entre a matriz polimérica e as partículas inorgânicas dispersas, é de particular importância no sucesso de síntese de MMM. A morfologia que se forma na interface tem impacto direto sobre as propriedades de separação de uma membrana (LI *et al.*, 2008).

Uma adesão interfacial polímero-partícula não adequada pode resultar em nanocavidades com tamanho suficiente para permitir a passagem de espécies gasosas indesejadas presentes na alimentação e conseqüentemente proporcionar uma membrana menos seletiva. Sendo assim uma melhor adesão entre as fases orgânica e inorgânica é de fundamental importância.

Para se obter uma boa dispersão e desaglomeração das partículas, toda a massa de carga inorgânica é primeiramente adicionada na quantidade total de solvente e a solução resultante submetida a agitação por ultrassom por um período de 15 minutos.

O polímero a ser utilizado deve ser previamente seco em estufa e então misturado à solução de partículas com THF (solvente), após a etapa de sonicação, a uma proporção mássica média de 10% de PU com relação a massa de solvente, e submetida a agitação magnética, a baixa rotação por minuto para evitar a incorporação de ar à solução e conseqüente formação de bolhas, por 24h (ALFAIA, 2015).

Após esse período a solução resultante é espalhada em placa de teflon circular para secagem, até a completa evaporação do solvente.

#### **III.2.5. CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS**

##### **III.2.5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (Quanta 250, FEI Company) foi realizada para amostras de todas as membranas sintetizadas para verificar e analisar a morfologia e a distribuição das partículas inorgânicas nas matrizes poliméricas.

Tanto a superfície superior quanto a seção transversal das membranas foram analisadas com o MEV. O corte transversal foi realizado na membrana congelada em banho de nitrogênio líquido, para minimizar a deformação mecânica durante a fratura.

As várias amostras foram metalizadas (revestidas com fina camada de ouro) em um metalizador a frio (Quorum modelo Q150R), procedimento feito devido à não-condução de elétrons pelas membranas analisadas.

### III.2.5.2. PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DE GASES

Para avaliar a permeabilidade dos gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  nas membranas sintetizadas, foram realizados ensaios de permeação gasosa em um sistema montado no nas instalações do laboratório PAM no CEGN (Centro de Excelência em Gás Natural).

Todos os testes de permeabilidade de gases foram realizados em triplicata, com tempo suficiente para garantir a obtenção da permeabilidade média do gás testado para a membrana em questão.

Na Figura 23 está a representação esquemática do sistema de permeação de gases para membranas planas.

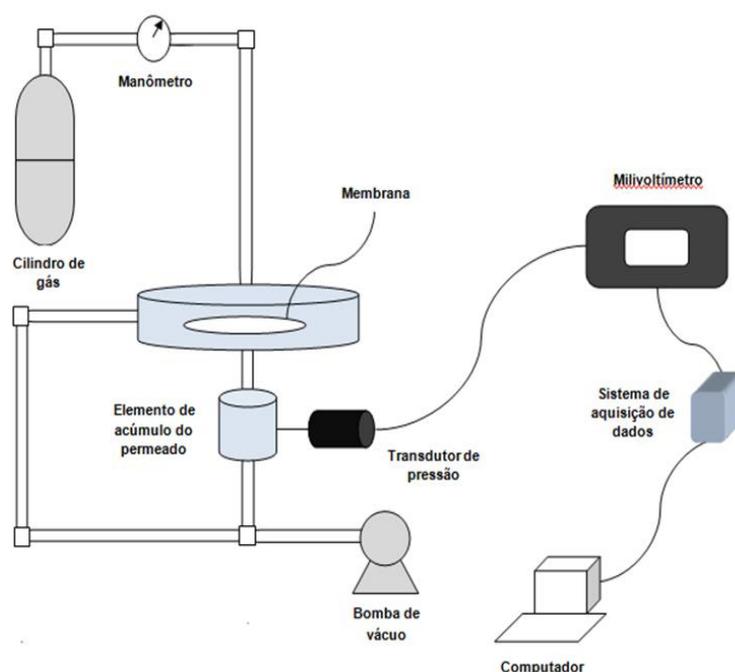


Figura 23 – Representação esquemática do sistema de permeação de gases

Para realização dos testes de permeabilidade, uma amostra das membranas sintetizadas, com diâmetro de 3,00 cm, capaz de preencher toda área de permeação, foi inserida na célula, uma de cada vez, e hermeticamente fechada. A pressão de alimentação foi ajustada para o valor desejado e mantida constante através de controle manual de acordo com o visor do manômetro. À medida que o gás atravessa a membrana, a pressão no permeado aumenta e é convertida em sinal elétrico pelo transdutor de pressão (Cole-Parmer, modelo 07356-12) e armazenado em um sistema de aquisição de dados (IQ LoggerVmA- 40) acoplado a um computador, onde o resultado é obtido em unidade de pressão (psig).

A espessura de cada membrana foi medida com um micrômetro (*Mitutoyo*), tomando-se 10 pontos para o cálculo da espessura média. A espessura das MMM sintetizadas variou de 50 até 200mm.

Para o cálculo da permeabilidade,  $P_i$ , considerou-se o escoamento unidirecional do gás através da membrana expresso pela Equação 10.

Assim, a permeabilidade experimental do gás é calculada através da Equação 7.

$$P_i = \frac{dp}{dt} \frac{V_s}{T_{AMB} \Delta p} \frac{T_{CNTP}}{p_{CNTP}} \frac{1}{A} l$$

Equação 10

A seletividade ideal,  $\alpha_{A/B}$ , foi calculada a partir da razão entre as permeabilidades dos gases puros, conforme Equação 9.

O volume do sistema,  $V_s$ , foi calculado pela Equação 11.

$$V_s = A \cdot \Delta p \cdot p_{CNTP} \frac{dJ}{dp} \frac{1}{\left(\frac{dp}{dt}\right)}$$

Equação 11

Em que  $dJ/dp$  é a variação do fluxo volumétrico de gás com a pressão aplicada.

Para se obter  $dp/dt$  é necessário do cálculo de  $P_i$ , bem como do  $V_s$ , e para isso foi previamente realizada a calibração dos sistemas de permeação de gases, onde através dos testes de pressão, teste do sinal médio e teste do bolhometro, foram calculados o volume total dos sistemas utilizados.

### III.2.5.3. SOLUBILIDADE DOS GASES NAS MEMBRANAS

A figura 24 retrata o sistema montado no laboratório do PAM nas instalações do CEGN, para determinação da solubilidade de gases em membranas, onde foram feitos os testes para o presente trabalho.

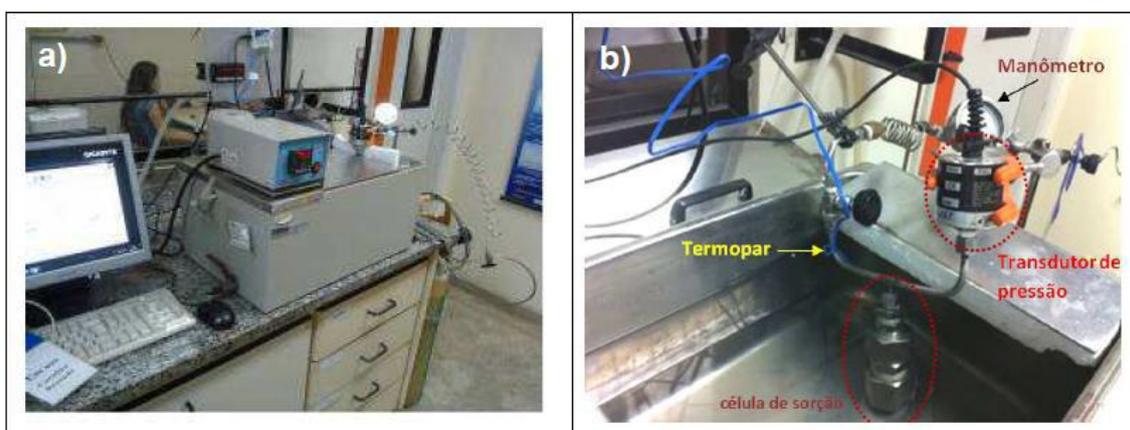


Figura 24 – Sistema de medição da sorção de gases em membranas. a) Vista do equipamento e do computador com software; b) Vista aproximada apontando os principais componentes do sistema.

A determinação da sorção do  $CO_2$  e do  $N_2$  nas membranas sintetizadas foi realizada pelo método do decaimento de pressão proposto por KOROS e PAUL (1976). Este ensaio avalia a solubilidade do gás na membrana através da medição da queda de pressão registrada na célula de sorção, à medida que o gás passa para a fase membrana.

Para manter a temperatura da célula de sorção constante, junto ao sistema, utilizou-se um banho termostático com controle digital de temperatura. O ensaio foi realizado à temperatura de  $30^\circ C$ , em uma célula única de sorção equipada com um transdutor de pressão conectado a um dispositivo de aquisição de dados, My PC Lab-USB data Logger-Novus. Este dispositivo foi interligado a um computador para a aquisição e análise dos dados adquiridos. O esquemático da unidade pode ser visto na Figura 25.

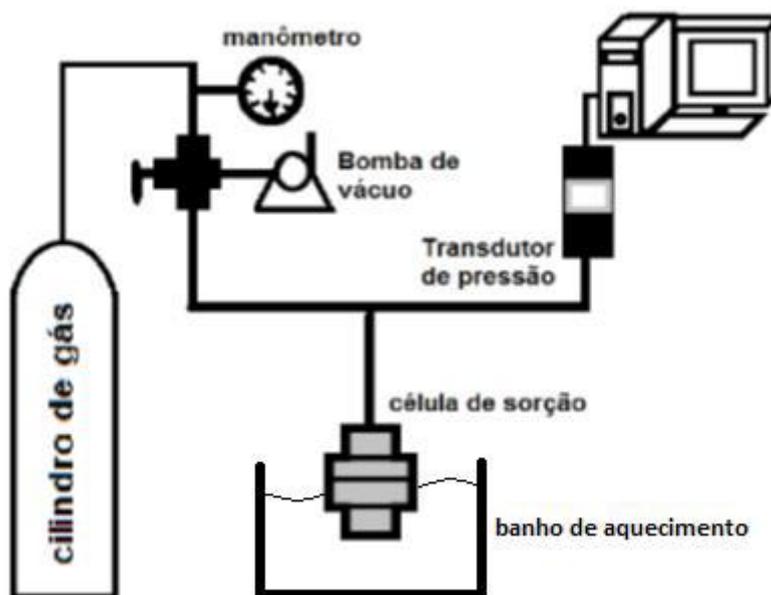


Figura 25 – Representação esquemática do sistema de medição da sorção de gases em membranas.

Para calcular a concentração de gás sorvido na membrana (massa de gás por massa de polímero), colocou-se uma massa conhecida de amostra na célula de sorção e foi realizado vácuo no sistema por pelo menos 2h, a fim de remover os gases presentes no sistema e sorvidos na membrana. Feito isso, o sistema foi inserido no banho termostático com temperatura ajustada em 30°C e a válvula foi aberta para carregar a célula com o gás em teste, a uma dada pressão inicial (4 bar). Em seguida, a válvula foi fechada e assim permaneceu até o sistema gás-membrana alcançar o equilíbrio (pelo menos 20h), enquanto o computador coletava os dados de decaimento de pressão. Após atingir o equilíbrio abriu-se a válvula para aliviar a pressão e reiniciar o ensaio. (ALFAIA, 2015).

Sabendo o volume da célula de sorção (58,75 cm<sup>3</sup>), a massa da amostra de membrana usada no teste e com o intervalo de decaimento de pressão fornecido pelo sistema de sorção, é possível determinar a solubilidade (g de gás/g de polímero) através da Equação 9.

$$S(g_{gás}/g_{pol}) = \frac{\Delta p V_{sist} MM_{gás}}{R T m_{amostra}}$$

Equação 12

onde  $D_p$  é a diferença entre a pressão inicial e a pressão de equilíbrio do gás na célula,  $V_{\text{sist}}$  é o volume da célula de sorção,  $MM_{\text{gás}}$  é a massa molar do gás,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura do ensaio,  $m_{\text{amostra}}$  é a massa da amostra de membrana e  $s$  é a solubilidade mássica do gás na membrana (g de gás/g de polímero).

## CAPÍTULO IV

---

### IV. RESULTADO E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão expostos e discutidos os resultados obtidos na presente pesquisa, onde serão feitas correlações entre as partículas selecionadas, suas estruturas, tamanhos, alternativas utilizadas para modificação das superfícies das mesmas, escolhas de métodos mais apropriados de funcionalização, concentração destas partículas nas membranas, mecanismos fenomenológicos de transporte propiciados pela carga inorgânica, análise estrutural das membranas sintetizadas, avaliação da pressão no mecanismo de transporte e por fim, a análise do desempenho de cada membrana levando em consideração os aspectos citados e principalmente a permeabilidade e a seletividade do CO<sub>2</sub> com relação aos outros gases de interesse, sendo eles o N<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>.

#### IV.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS

Para a caracterização das partículas de sílica utilizadas na presente pesquisa foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar.

##### IV.1.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras a seguir retratam imagens de MEV com diferentes graus de aumento das diferentes partículas inorgânicas utilizadas para a síntese de membranas de matriz mista.

A Figura 26 retrata imagens de MEV de partículas de sílica micrométrica comercial já adquirida funcionalizada (SMF).

Na Figura 27 são micrografias partículas de sílica nanométrica comercial sem funcionalização (SN).

A Figura 28 retrata imagens de MEV de partículas de sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3).

Já Figura 29 mostra imagens de MEV de partículas de sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4).

Por fim, a Figura 30 retrata imagens de MEV de partículas de sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP).

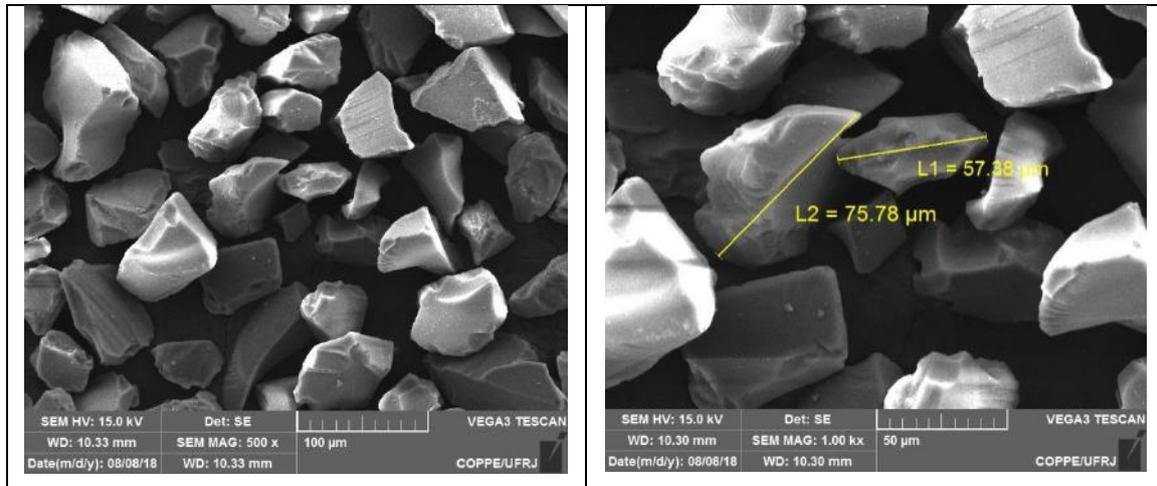


Figura 26 – Imagens de MEV da sílica micrométrica (SMF).

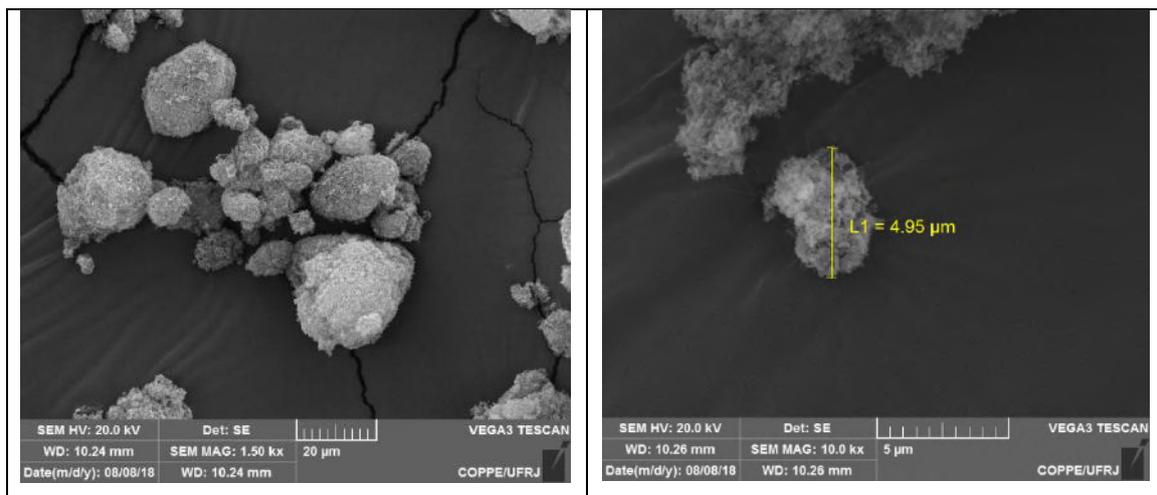


Figura 27 – Imagens de MEV da sílica nanométrica sem funcionalização.(SN)

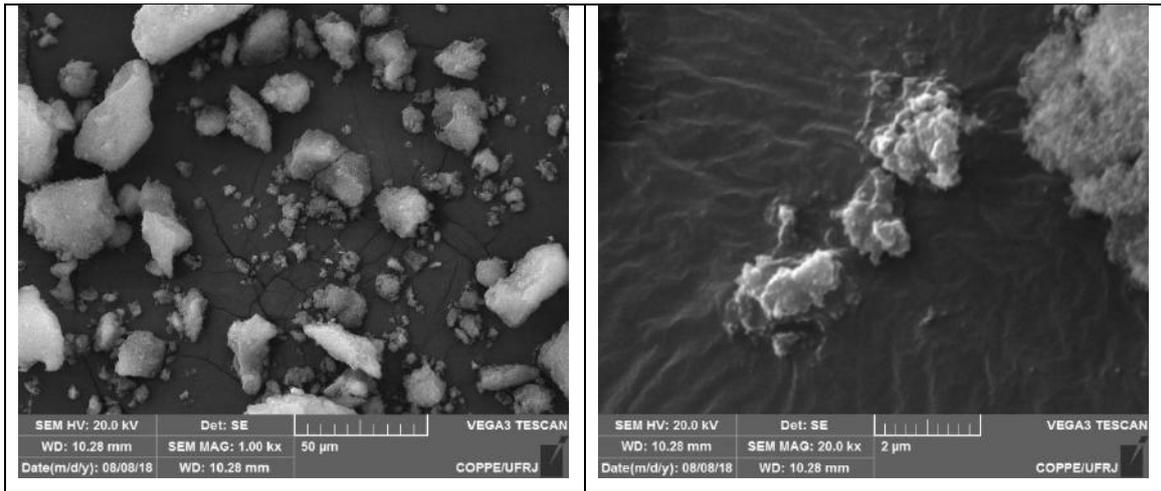


Figura 28 - Imagens de MEV da sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3)

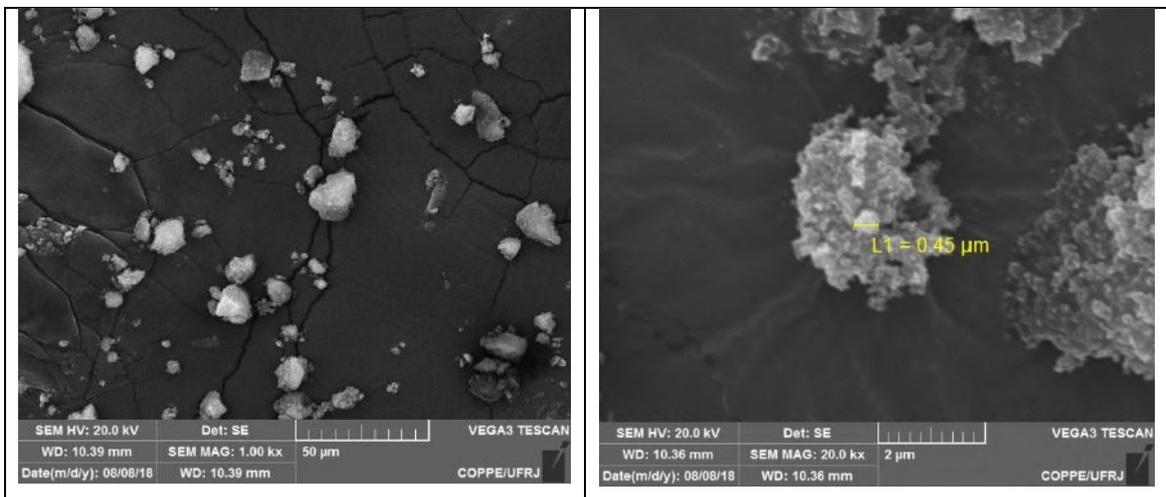


Figura 29 - Imagens de MEV da sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4).

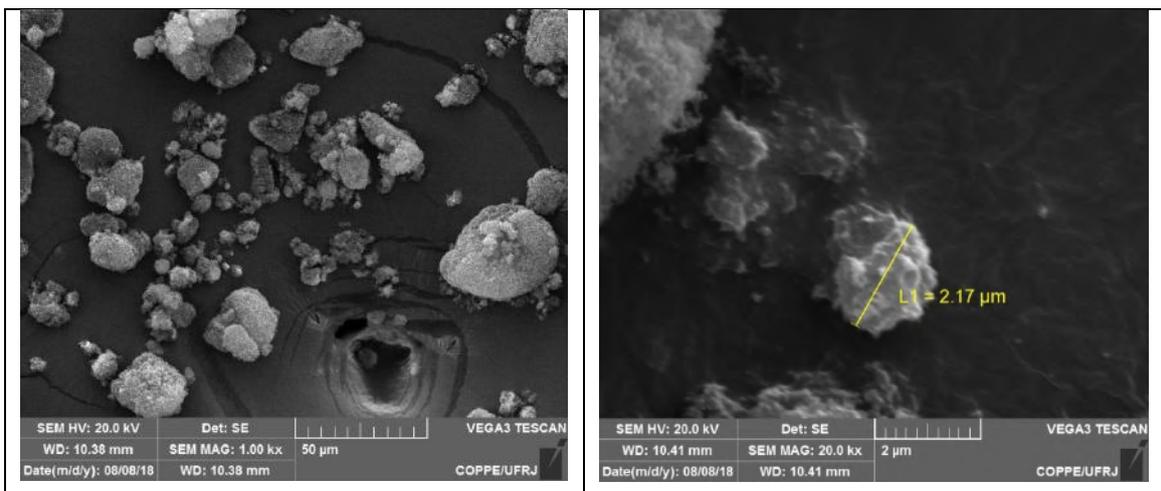


Figura 30 - Imagens de MEV da sílica por plasma a frio (SNFP).

Como pode ser observado nas figuras de microscopia das partículas inorgânicas, a estrutura da sílica micrométrica é bastante diferente da estrutura da sílica nanométrica, mesmo esta última apresentando sinais de aglomeração.

O estudo morfológico da sílica micrométrica mostra que o material é bem homogêneo, com uma distribuição de tamanho de partículas relativamente estreita. Nominalmente as partículas apresentam um tamanho de 40 a 63  $\mu\text{m}$ , o que pode ser confirmado nas micrografias.

A partir das imagens da sílica nanométrica sem funcionalização, pode-se observar uma aglomeração natural das nanopartículas, uma vez que as mesmas possuem uma alta energia superficial, e na busca do equilíbrio termodinâmico, a aglomeração tende a diminuir essa energia, sendo assim espontânea. Um outro fator que pode colaborar também para tal aglomeração é a alta hidrofiliabilidade da sílica, já que, a partir da retenção de água, elas também tendem a se aglomerar devido à umidade. É importante ressaltar que o diâmetro da partícula informado pelo fabricante é de 12 nm, e nas imagens podemos perceber aglomerados com diâmetros muito maiores, de 5000 nm.

A sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 apresenta uma estrutura de superfície similar à sílica nanométrica comercial. Com grande aglomerados de tamanhos distintos, mas em torno também de 5000 nm.

A sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4, assim como a funcionalizada pelo método 3, apresenta grandes aglomerados de tamanhos distintos em torno de 4000 nm. Podemos perceber que esses aglomerados são uma junção de muitas pequenas partículas nanométricas não passíveis de observação pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nas imagens micrográficas da sílica nanométrica funcionalizada por plasma, pode também ser observado grandes volumes aglomerados, um pouco menores do que as amostras funcionalizadas via úmida, porém com uma estrutura um pouco menos aglomerada, onde tais partículas possuem um formato parecido com um algodão, o que permite a lógica dedução de ser uma junção de diversas partículas nanométricas formando um aglomerado.

#### IV.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As partículas inorgânicas foram caracterizadas quando às suas propriedades estruturais através do método de espectroscopia de infravermelho por transformada de

Fourier (FTIR). Dois tipos de técnicas para esta análise foram realizados. A técnica de FTIR por pastilha de KBr, a qual analisa a composição química majoritariamente do bulk, e a técnica por ATR, que analisa a composição química da superfície do material.

Os espectros obtidos pela técnica de KBr encontram-se na Figura 31. O reagente APTMS foi analisado também para comparação.

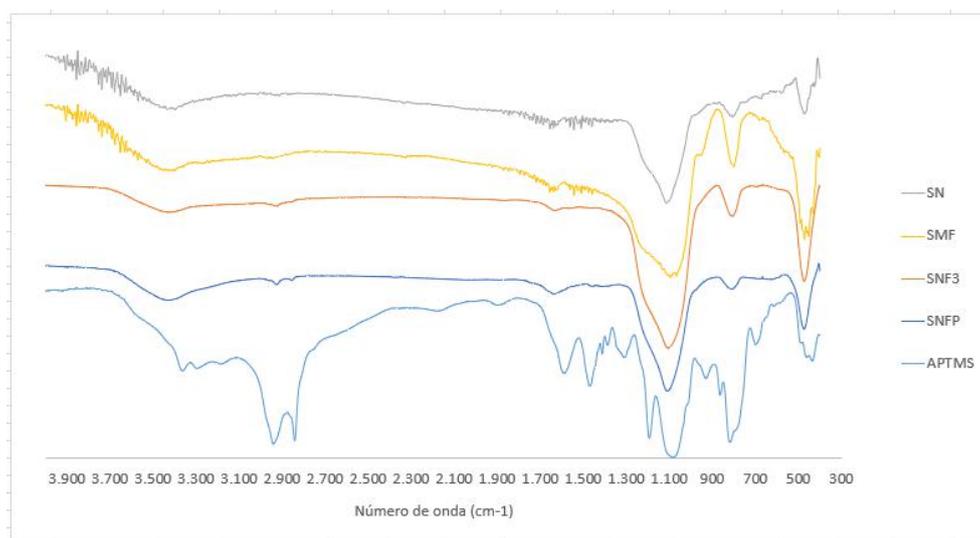


Figura 31 – Espectros de FTIR por KBr das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) e também espectro do APTMS para comparação (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )).

Para facilitar a visualização das bandas mais representativas, a Figura 32 contém a região de interesse. Foi possível constatar a presença de bandas referentes ao estiramento das ligações presentes na sílica (Si-O-Si e Si-OH), que são localizadas aproximadamente  $1100$  e  $820 \text{ cm}^{-1}$  encontram-se bem ilustrados na imagem do espectro resultante.

Mediante análise da imagem acima, não foi possível comprovar por esta técnica a funcionalização das partículas inorgânicas uma vez que apresentou muito ruído e nenhum pico específico na faixa de interesse para diferenciação dentre elas com o ancoramento dos grupamentos amina. Logo, novas análises de FTIR, agora pela técnica de ATR foram realizadas.

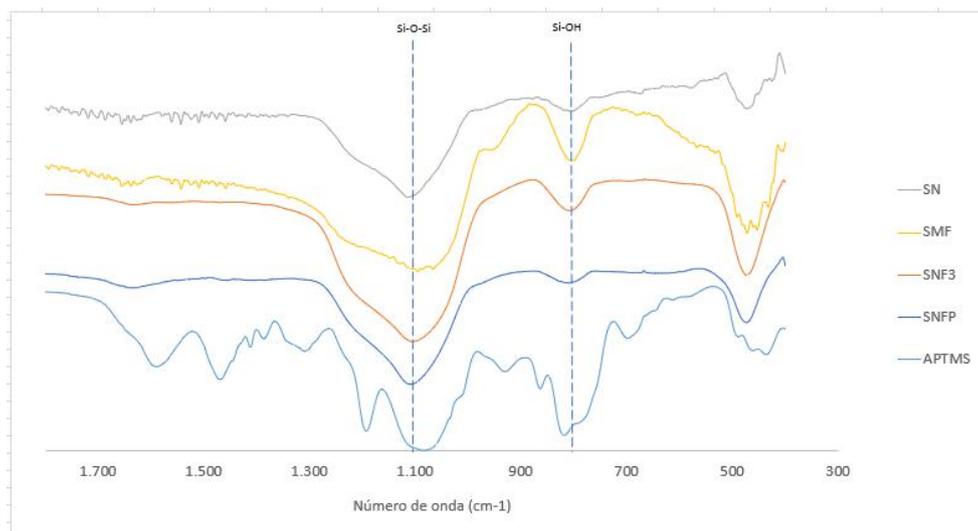


Figura 32 – Espectros de FTIR por KBr das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) e também espectro do APTMS para comparação (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )), na faixa específica de 1.800 a 300.

As faixas que indicariam a funcionalização da sílica, referentes aos estiramentos das ligações N-H e C-N são aproximadamente localizadas em 1480 e 1320  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, conforme melhor observadas na Figura 33, que ilustra mais especificamente a faixa de interesse.

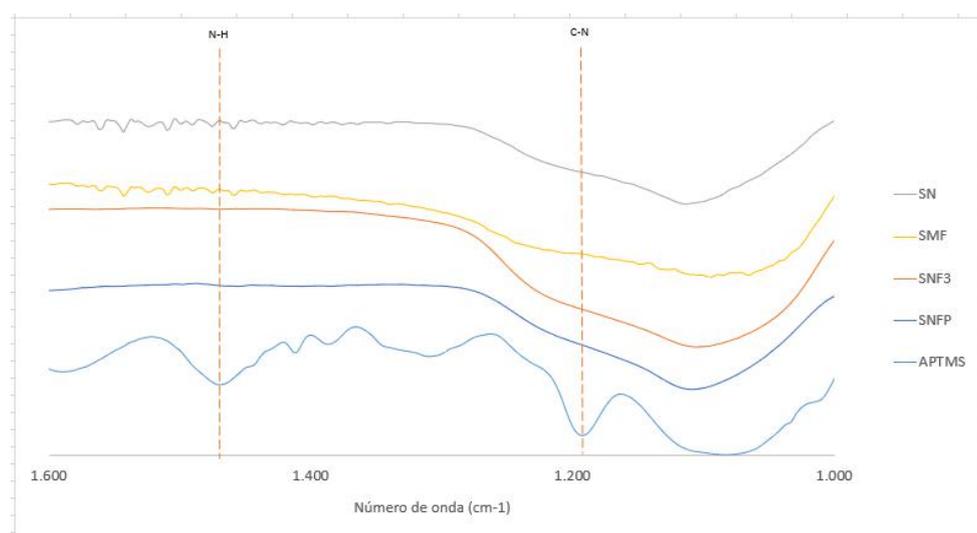


Figura 33 – Espectros de FTIR por KBr das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) e também espectro do APTMS para comparação (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )), na faixa específica de 1.600 a 1000.

Os espectros obtidos pela técnica de ATR encontram-se na Figura 34.

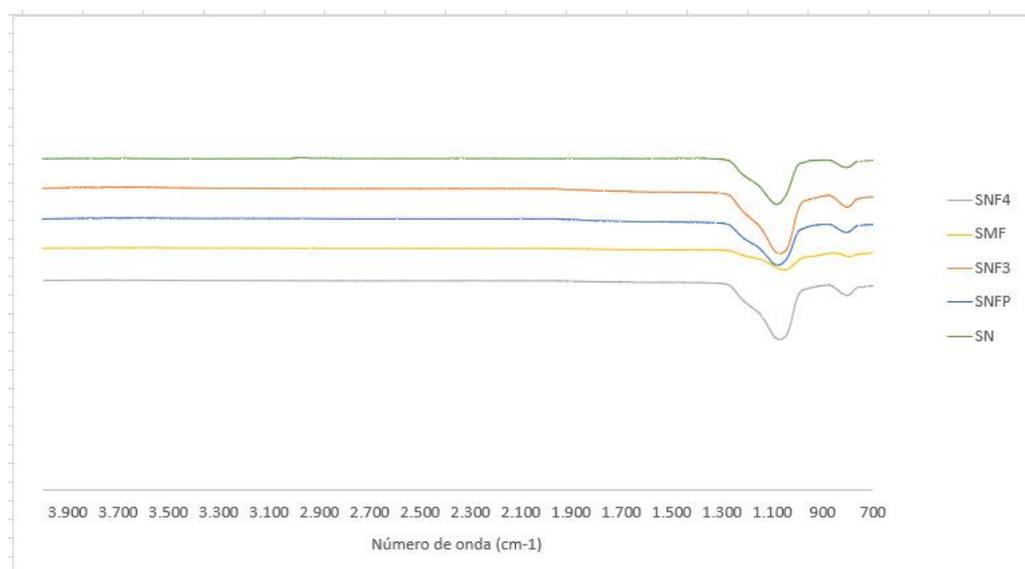


Figura 34 – Espectros de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )).

Para facilitar a visualização das bandas proeminentes no espectro da Figura 34, a Figura 35 contém a região de interesse em uma escala maior. Foi possível constatar somente a presença de bandas referentes ao estiramento das ligações presentes na sílica (Si-O-Si e Si-OH), que são compreendidas aproximadamente localizadas em  $1100$  e  $820 \text{ cm}^{-1}$  e encontram-se bem ilustrados na imagem do espectro resultante.

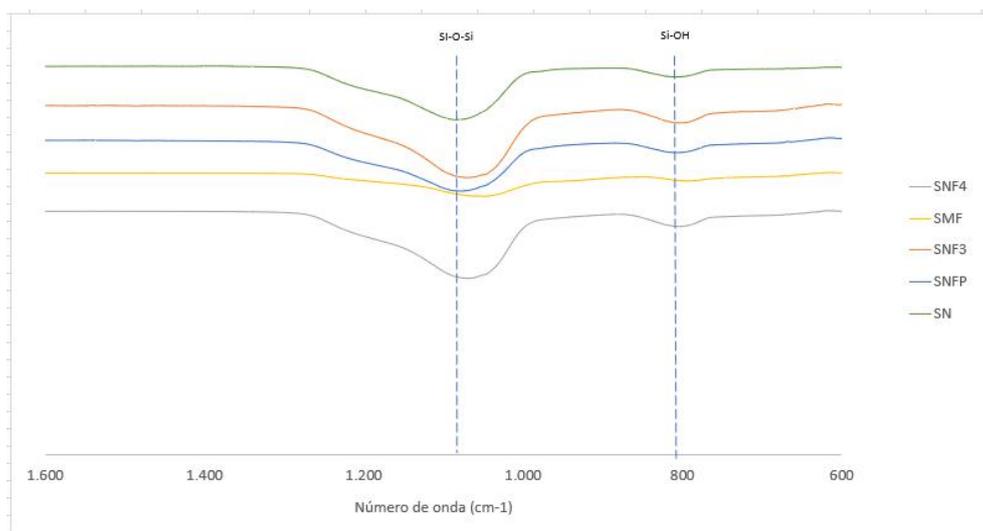


Figura 35 – Espectros de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), na faixa específica de 1.600 a 600.

As faixas que indicariam a funcionalização da sílica, referentes aos estiramentos das ligações N-H e C-N são compreendidas aproximadamente nas bandas de 1480 e 1320  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, conforme melhor observadas na Figura 36, que ilustra mais especificamente a faixa de interesse.

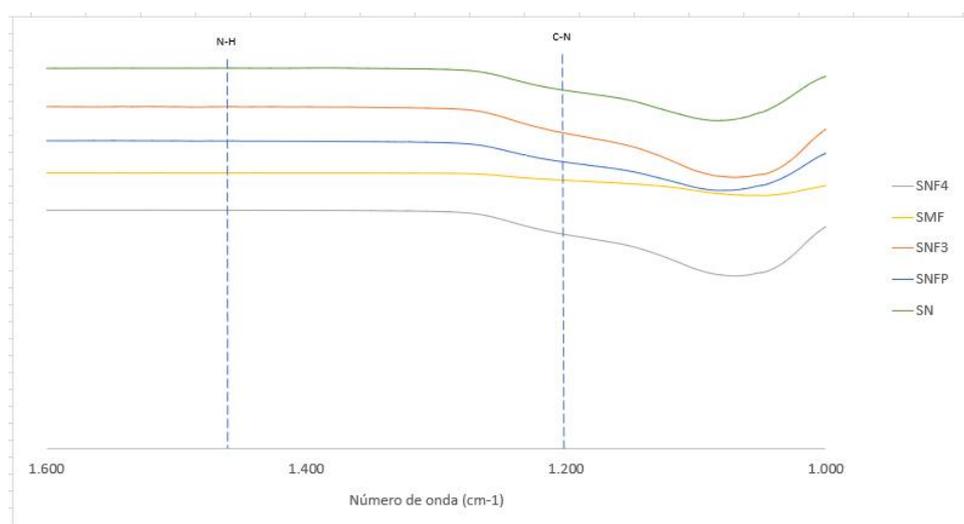


Figura 36 – Espectros de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), na faixa específica de 1.600 a 1000.

Para uma análise mais comparativa, um espectro de sobreposição foi montado com todos as análises obtidas de FTIR, conforme ilustrado na Figura 37.

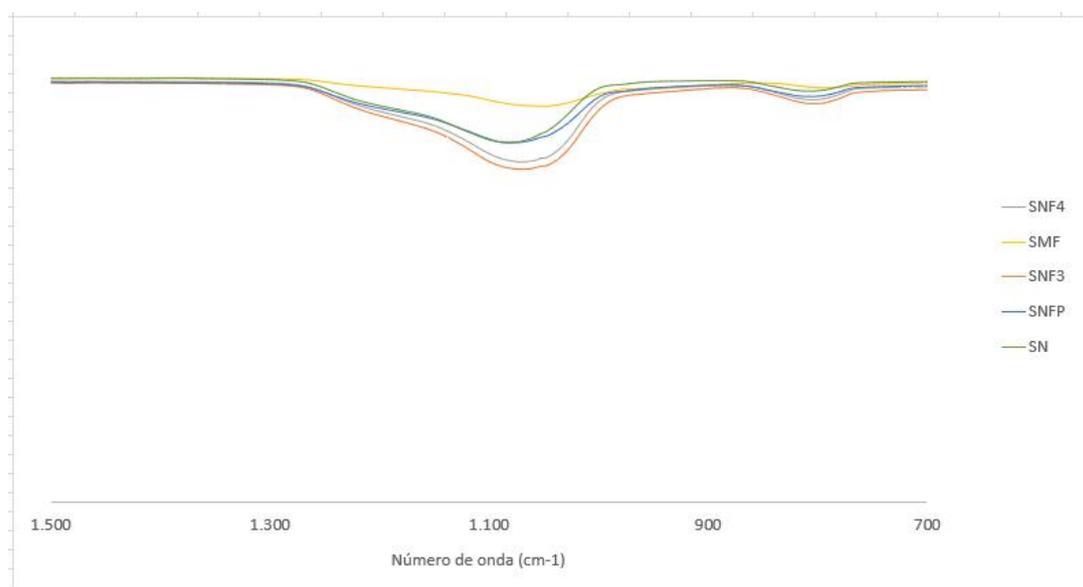


Figura 37 – Espectros sobrepostos de FTIR por ATR das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs – sílica micrométrica funcionalizada comercial (SMF), sílica nanométrica comercial pura (SN), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), sílica nanométrica funcionalizada pelo método 4 (SNF4) e sílica nanométrica funcionalizada por plasma a frio (SNFP) (transmitância (%) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )).

Mediante análise das imagens acima, não foi possível comprovar por esta técnica a funcionalização das partículas inorgânicas uma vez que apresentou muito ruído e nenhum pico específico na faixa de interesse para diferenciação dentre elas com o ancoramento dos grupamentos amina.

A análise de FTIR é muito sensível a presença de água, e uma das justificativas possíveis para a não incidência de picos nas faixas pesquisadas, seria a presença de água na superfície da sílica, que é extremamente hidrofílica. Para que essa análise fosse mais acurada, a amostra deveria ser seca e imediatamente após analisada, porém isto não foi possível, pois as amostras foram analisadas em outro instituto e dependente da disponibilidade do tempo de outros profissionais.

#### IV.1.3. ANÁLISE ELEMENTAR

A Análise Elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra. Seu funcionamento é baseado no

método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica. Suas principais aplicações envolvem o estudo de amostras líquidas e sólidas, resultantes de sínteses orgânicas e formação de complexos, síntese de polímeros, amostras geológicas, ambientais e derivados de petróleo, entre outras.

Uma vez que não se conseguiu verificar a funcionalização das partículas utilizadas pela técnica de FTIR, recorreu-se a análise elementar de modo a tentar comprovar a eficiência da funcionalização realizada através do ancoramento de grupamentos amino na superfície da sílica. A Tabela 6 mostra então as composições elementares obtidas por esta técnica, em duplicata, para cada partícula utilizada na síntese das MMMs.

<b>Amostra</b>	<b>%Carbono</b>	<b>%Hidrogênio</b>	<b>%Nitrogênio</b>
Sílica nanométrica pura (SN)	0,42	0,80	0,05
Sílica nanométrica pura (SN)	0,50	0,49	0,10
Sílica nanométrica func. Mét. 3 (SNF3)	3,85	0,99	1,25
Sílica nanométrica func. Mét. 3 (SNF3)	3,74	1,17	1,21
Sílica nanométrica func. Mét. 4 (SNF4)	2,12	0,69	0,73
Sílica nanométrica func. Mét. 4 (SNF4)	1,96	0,86	0,71
Sílica nanométrica func. por plasma (SNFP)	0,45	0,33	0,04
Sílica nanométrica func. por plasma (SNFP)	0,53	0,55	0,08
Sílica micrométrica comercial func. (SMF)	4,08	1,58	1,48
Sílica micrométrica comercial func. (SMF)	4,08	1,50	1,46

Tabela 6 – Análise elementar das partículas inorgânicas empregadas na síntese das MMMs.

Através desta análise elementar foi possível a verificação da existência de nitrogênio em grandes porcentagens nas partículas funcionalizadas, evidenciando assim a eficiência de alguns métodos de funcionalização efetuados, caracterizando a presença de grupamentos aminos ancorados às superfícies das mesmas.

As maiores quantidades de nitrogênio foram verificadas nas amostras de sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 e da sílica micrométrica comercial funcionalizada, justamente as duas que apresentaram maior influência no desempenho das membranas sintetizadas conforme será demonstrado a seguir.

#### IV.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Para a caracterização das membranas de matriz mista sintetizadas na presente pesquisa foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), permeabilidade de gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e seletividades ideais CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Para avaliar o efeito da concentração de partículas inorgânicas na matriz polimérica, grupos de membranas foram preparados com 10% em massa de poliuretano com relação a massa de solvente e diferentes teores mássicos de carga inorgânica conforme indicado na Tabela 7. O desempenho de todas as membranas sintetizadas foi comparado com o desempenho da membrana de PU puro adotada como branco.

Grupo de membranas	Partículas	Concentração mássica de partículas inorgânica em relação à massa do polímero na solução de síntese	Concentração mássica de partículas na MMM
Grupo 1	Sílica nanométrica comercial sem funcionalização (SN)	10%	9,1%
		20%	16,7%
Grupo 2	Sílica nanométrica comercial funcionalizada pelo método 3 (SNF3)	05%	4,8%
		10%	9,1%
		20%	16,7%
		30%	23,1%
		50%	33,3%

Grupo 3	Sílica nanométrica funcionalizada por plasma (SNFP)	05%	4,8%
		10%	9,1%
		20%	16,7%
Grupo 4	Sílica micrométrica comercial funcionalizada (SMF)	10%	9,1%
		20%	16,7%
		50%	33,3%

Tabela 7 – Grupos de MMMs de PU preparadas com diferentes teores de partículas inorgânicas.

#### IV.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 38 a 51 a seguir retratam imagens de MEV das superfícies superior (SS), inferior (SI) e seção transversal (ST) das membranas de matriz mista produzidas com diferentes partículas e teores das mesmas.

As MMMs obtidas apresentaram matrizes poliméricas densas, livre de defeitos, sendo esta a morfologia desejada e mais apropriadas para utilização na permeação de gases e devida avaliação.

Pela análise das microscopias pode-se observar uma boa dispersão das partículas de sílica no polímero, que se deu de forma homogênea ao longo de toda a matriz.

A sílica micrométrica aparentou uma adesão pior, devido ao tamanho e a superfície mais lisa, apesar de ser mesoporosa.

Já as sílicas nanométrica apresentaram tanto uma boa dispersão como adesão à matriz polimérica. Os aglomerados visualizados na caracterização das partículas parece ter se dissolvido após a agitação ultrasônica, o que conferiu às partículas novamente uma característica de tamanho ou diâmetro nominal predominantemente nanométrico, como pode ser visto nas imagens microscópicas obtidas.

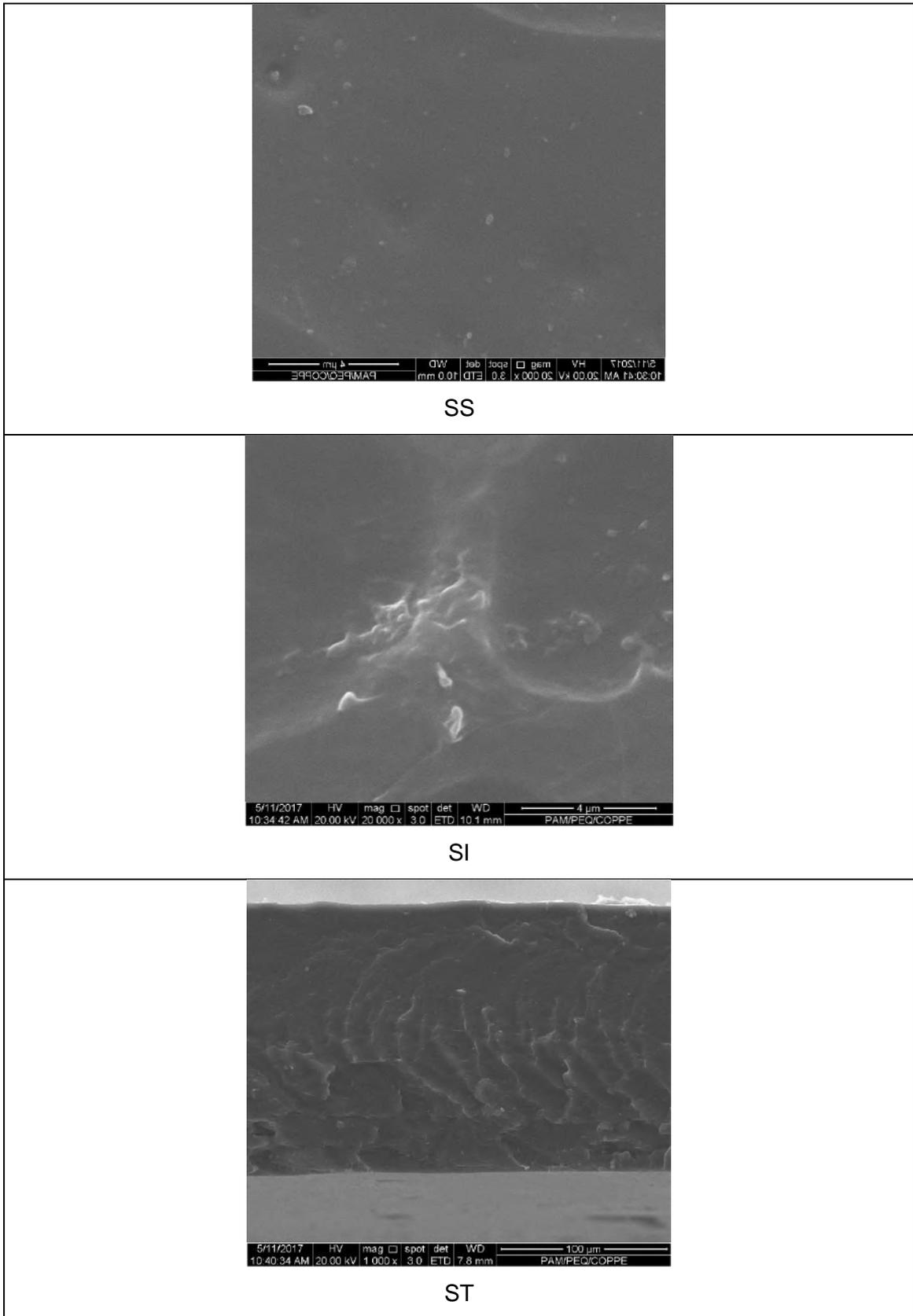


Figura 38– Imagens de MEV da membrana de PU puro.

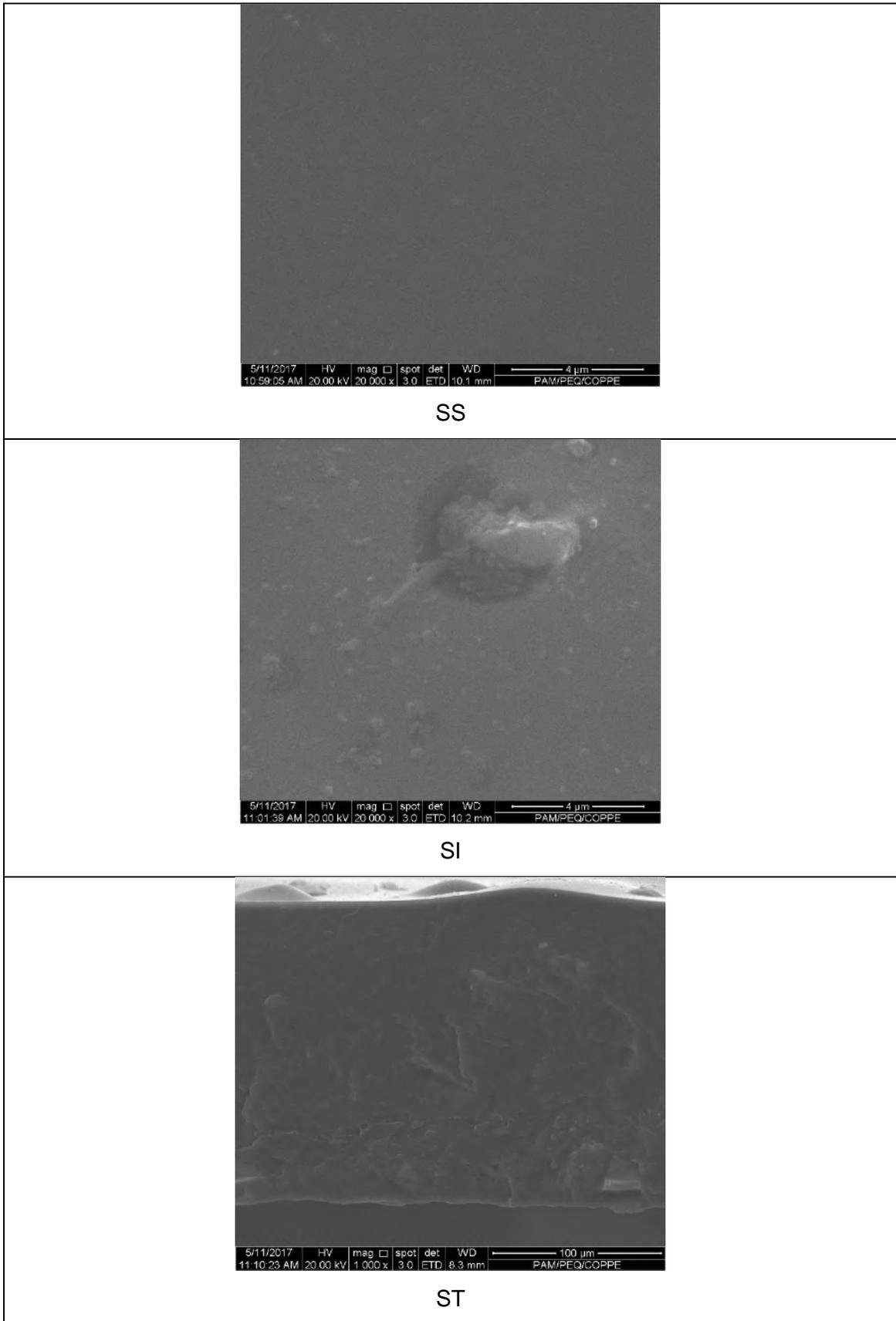


Figura 39 – Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SMF.

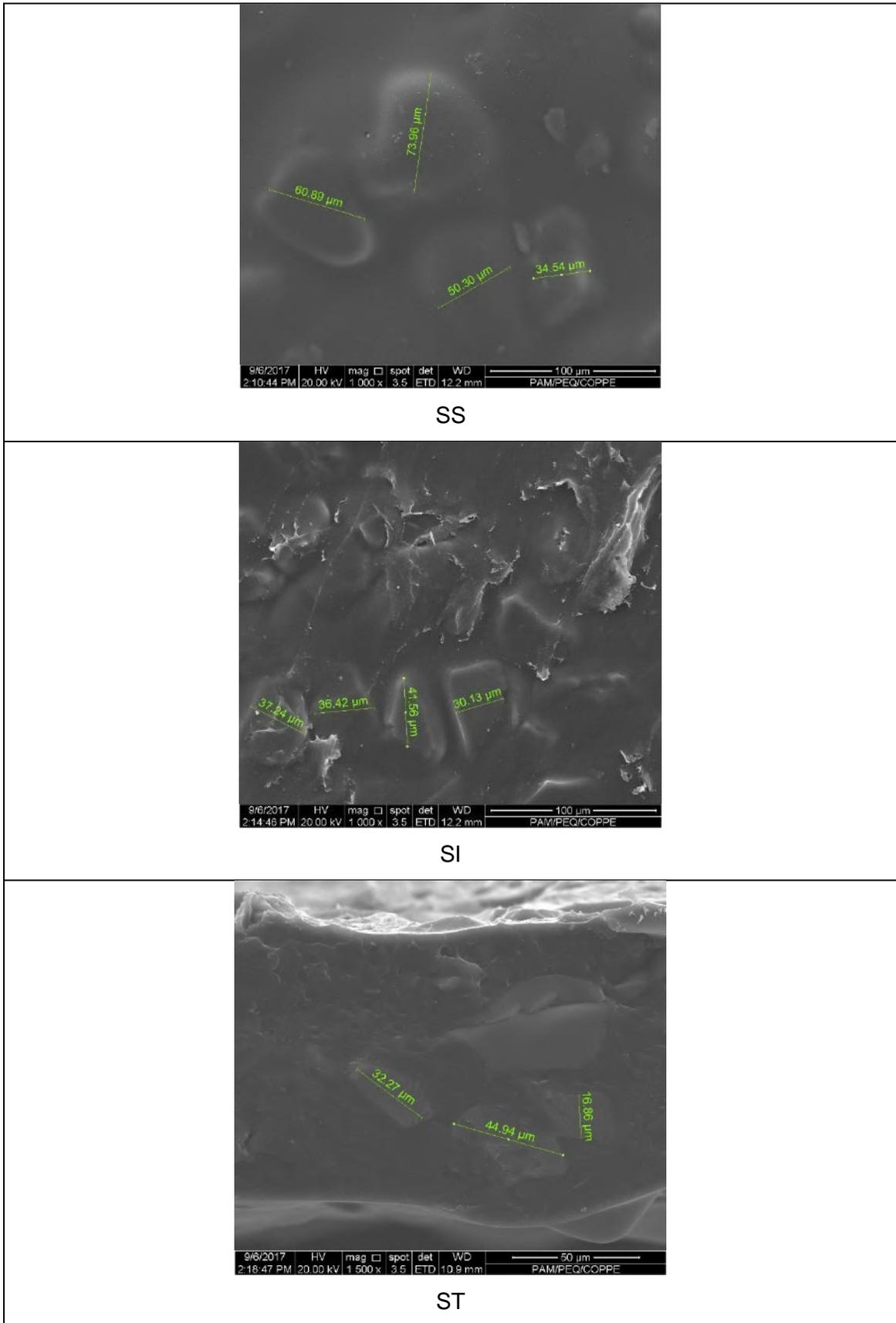


Figura 40– Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SMF.

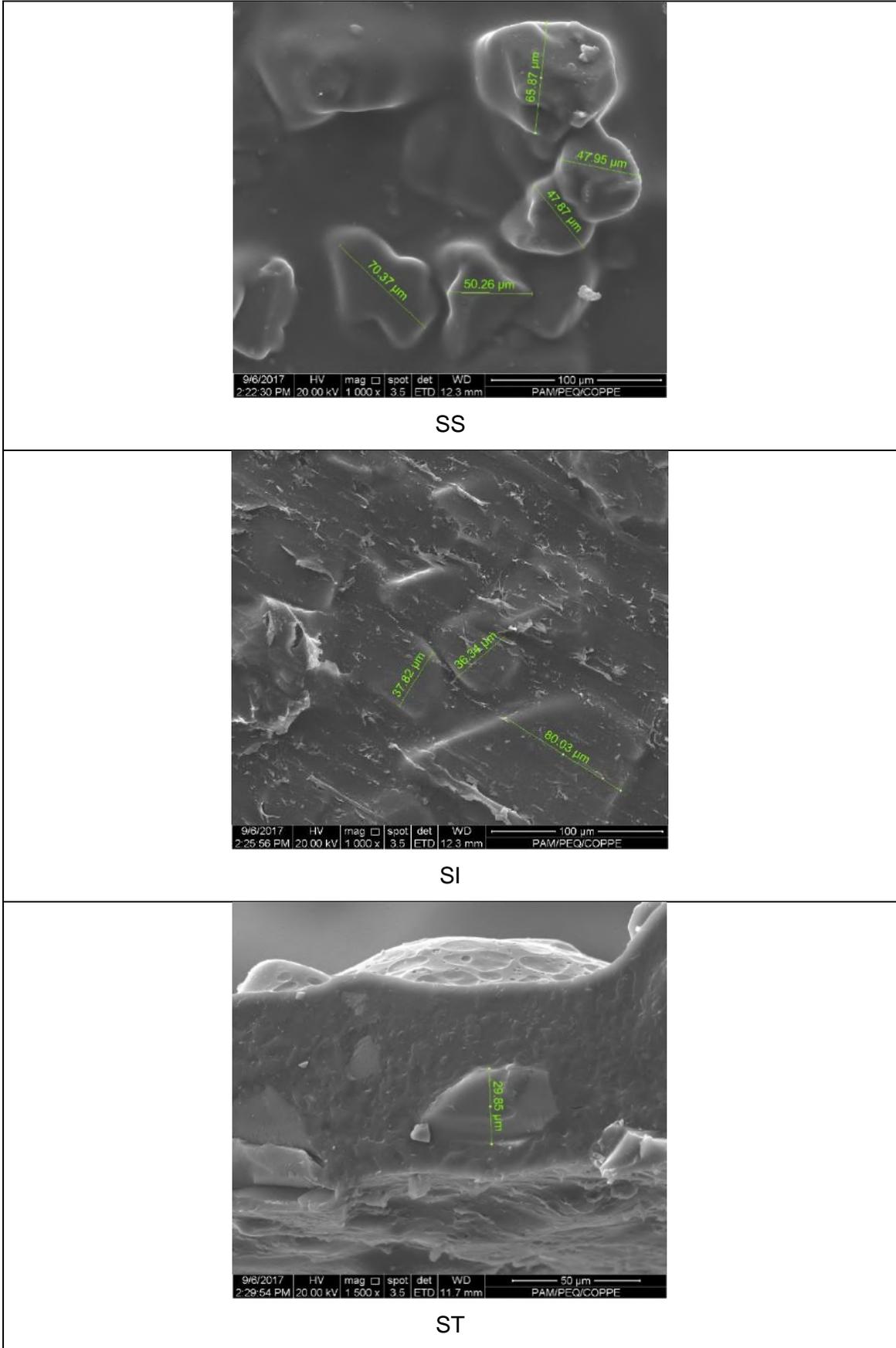


Figura 41 – Imagens de MEV da membrana de PU com 50% (m/m) de SMF.

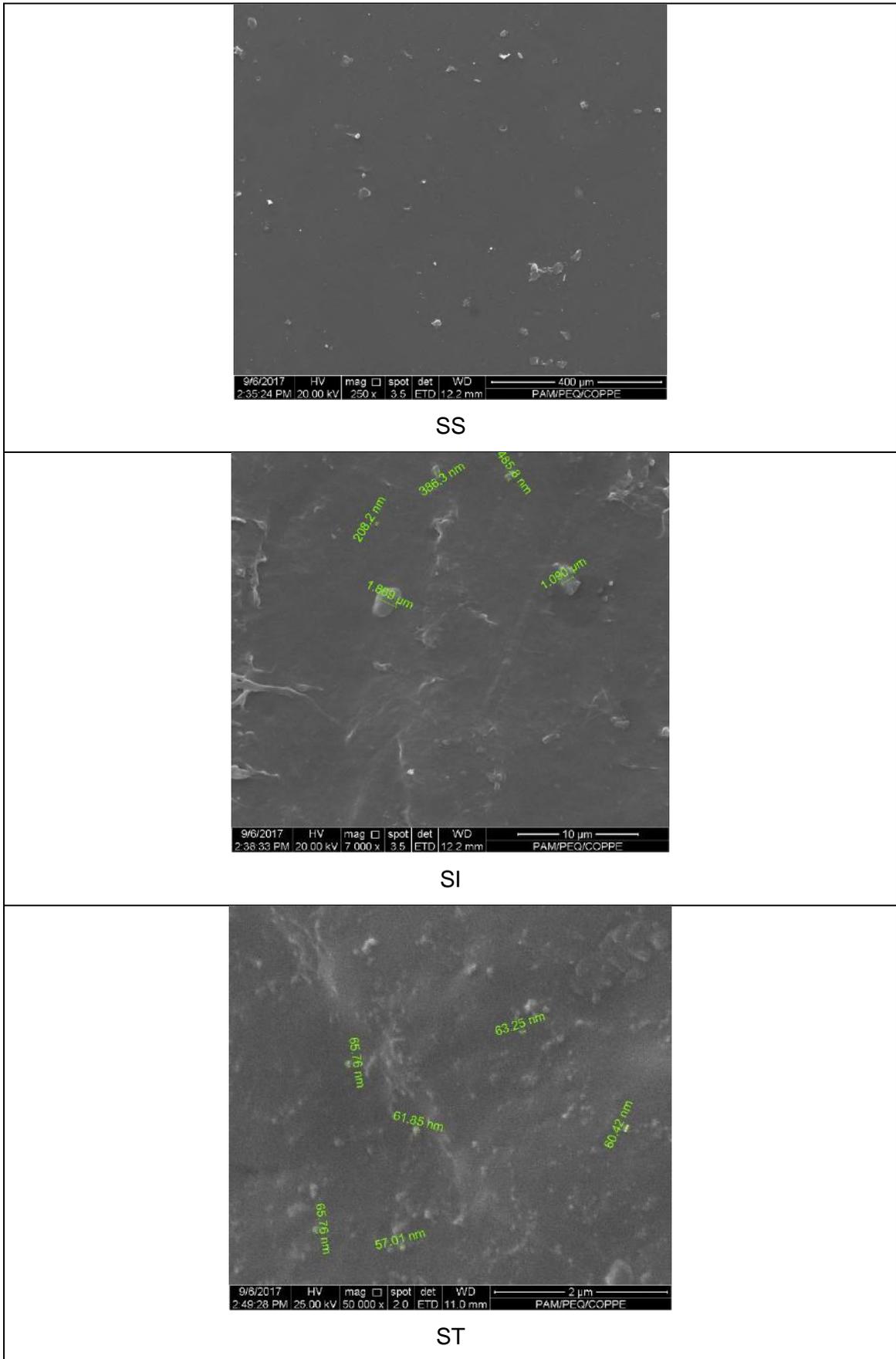


Figura 42 – Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SN.

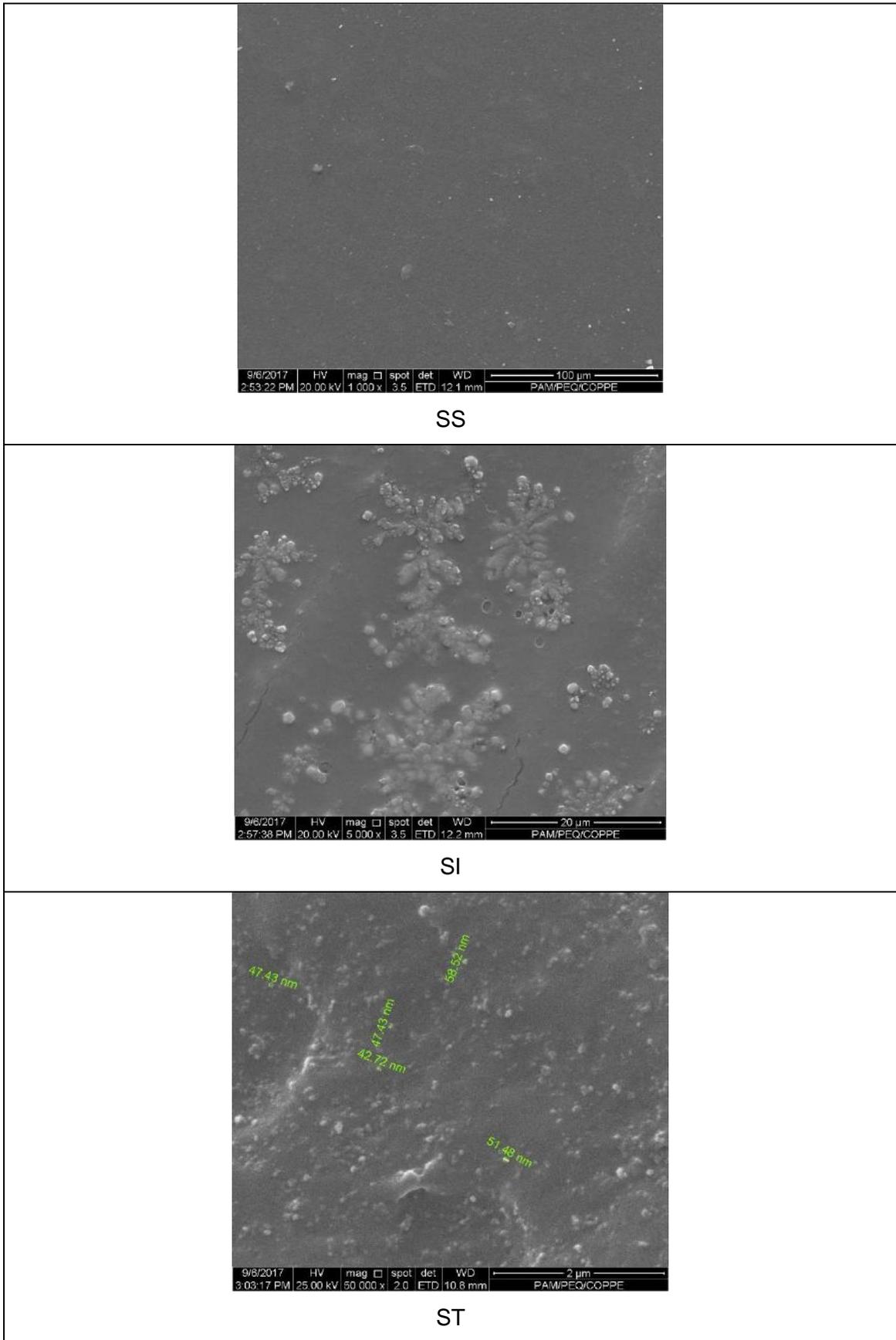


Figura 43 – Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SN.

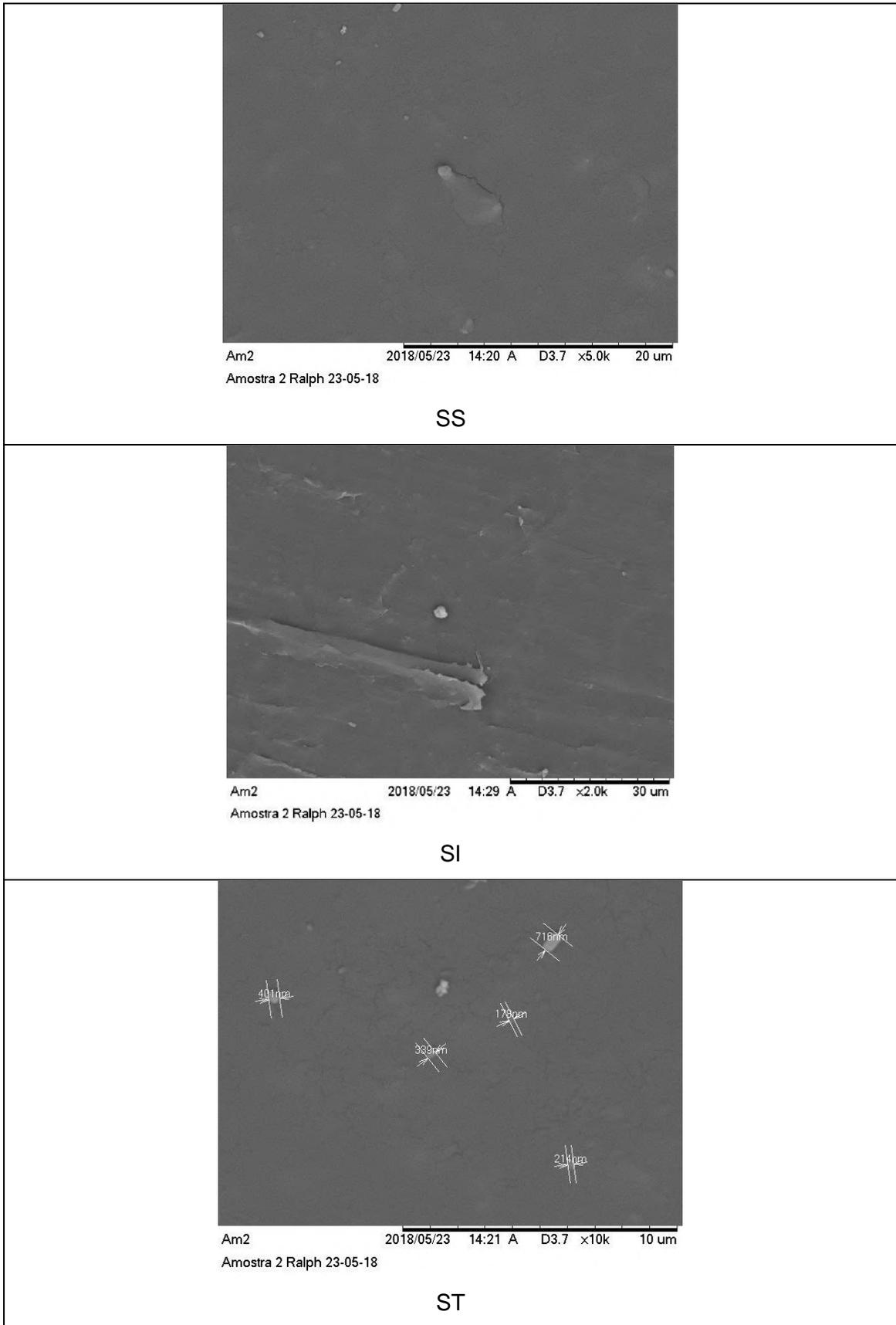


Figura 44– Imagens de MEV da membrana de PU com 05% (m/m) de SNF3.

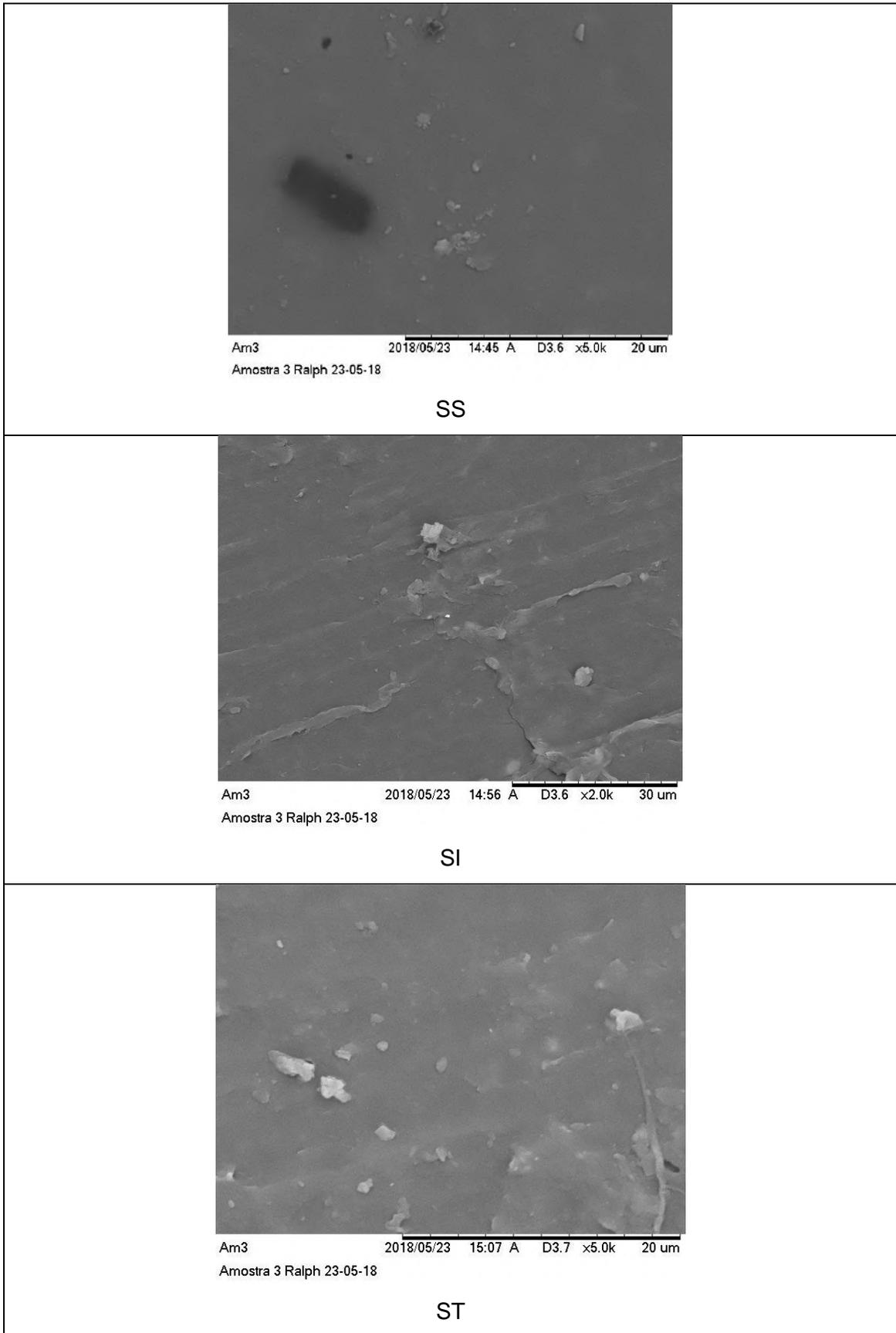


Figura 45 – Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SNF3.

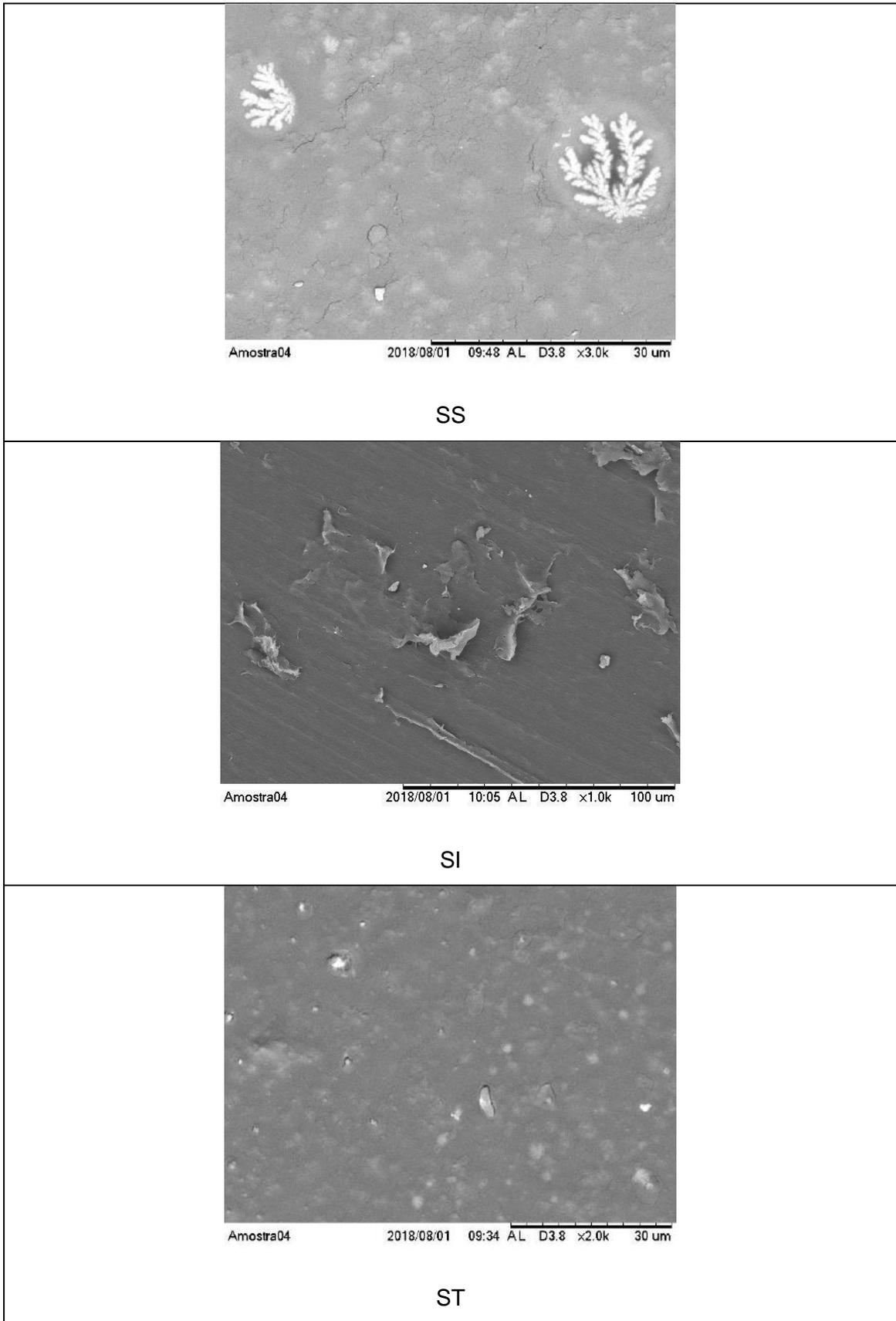


Figura 46 – Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SNF3.

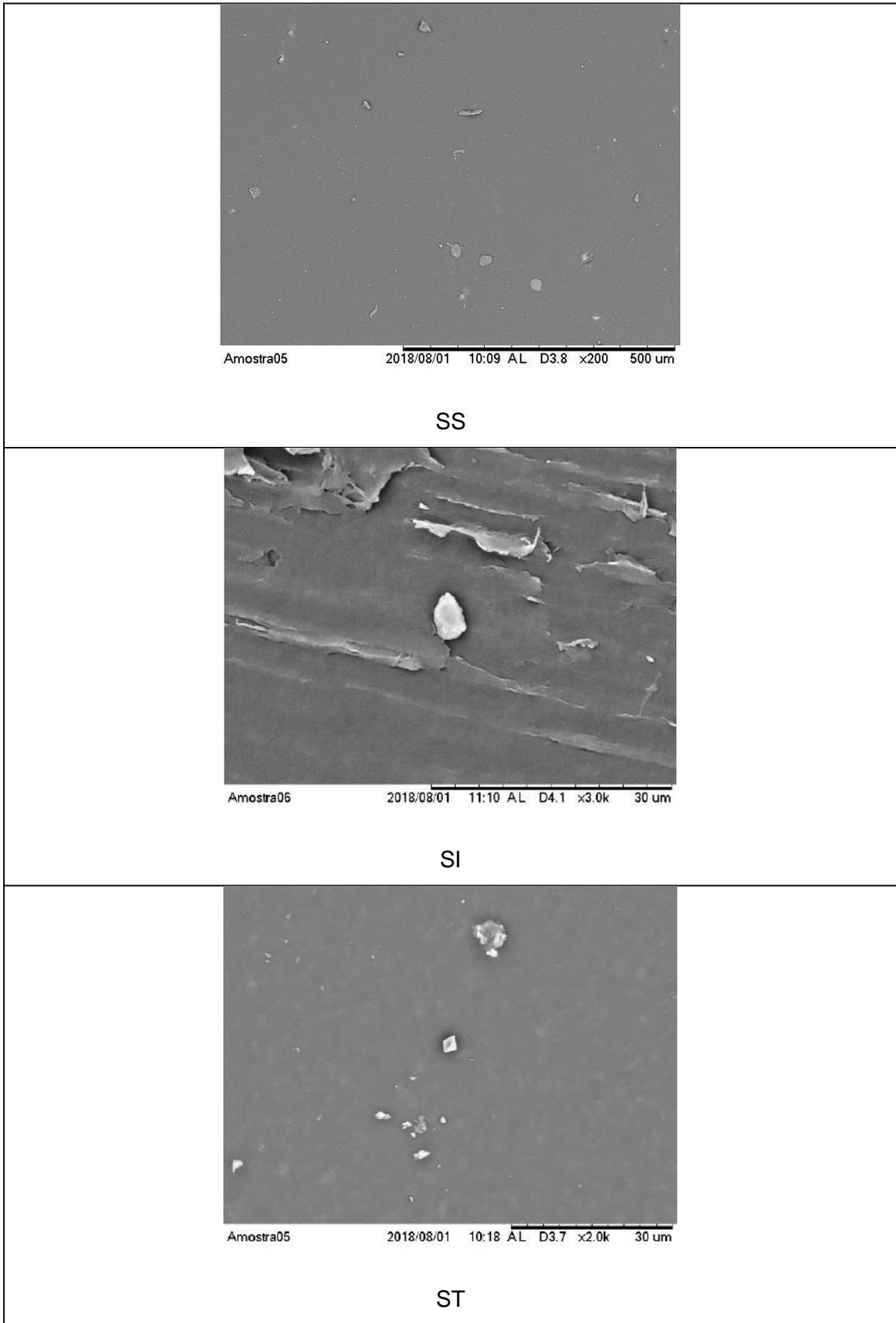


Figura 47 – Imagens de MEV da membrana de PU com 30% (m/m) de SNF3.

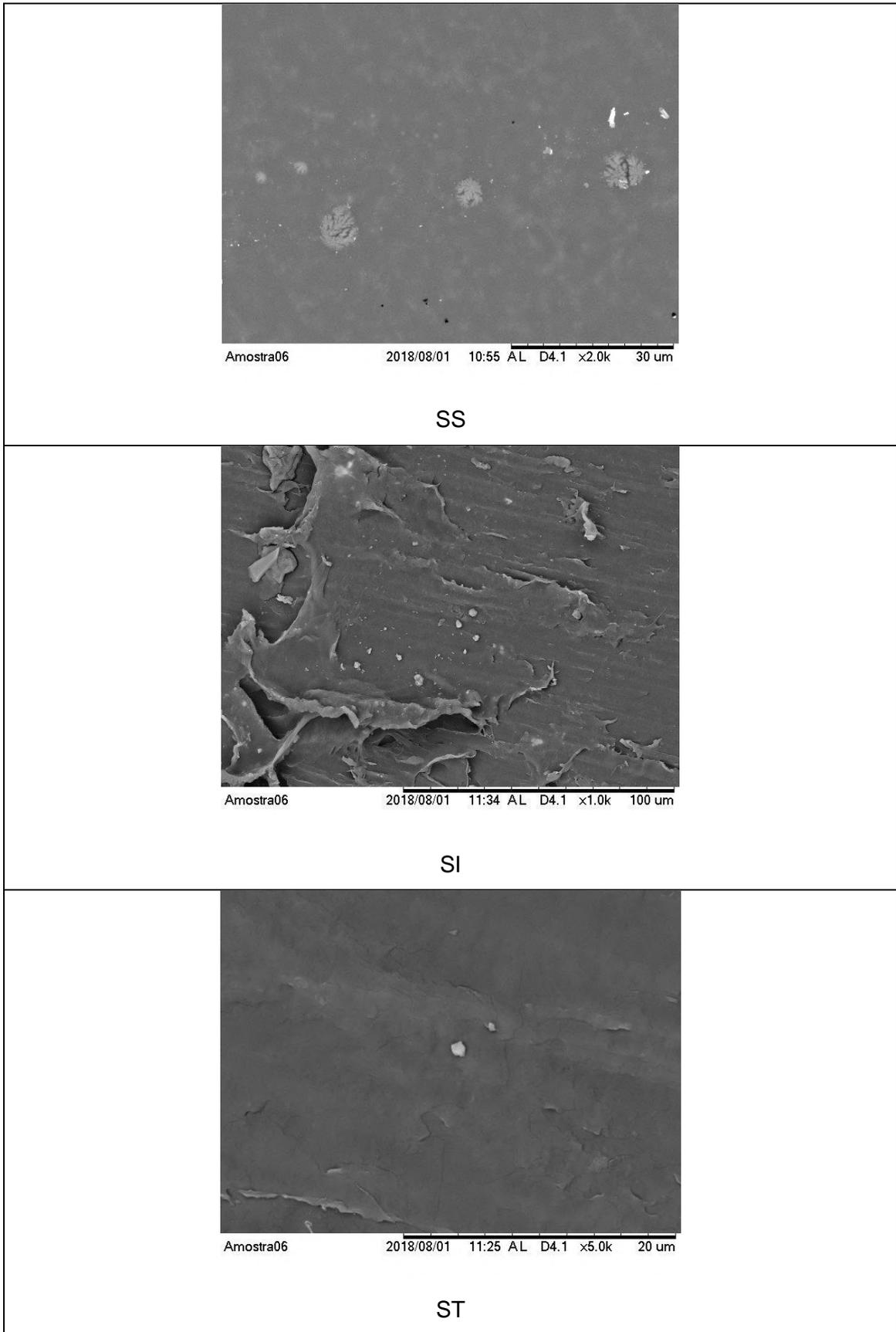


Figura 48 – Imagens de MEV da membrana de PU com 50% (m/m) de SNF3.

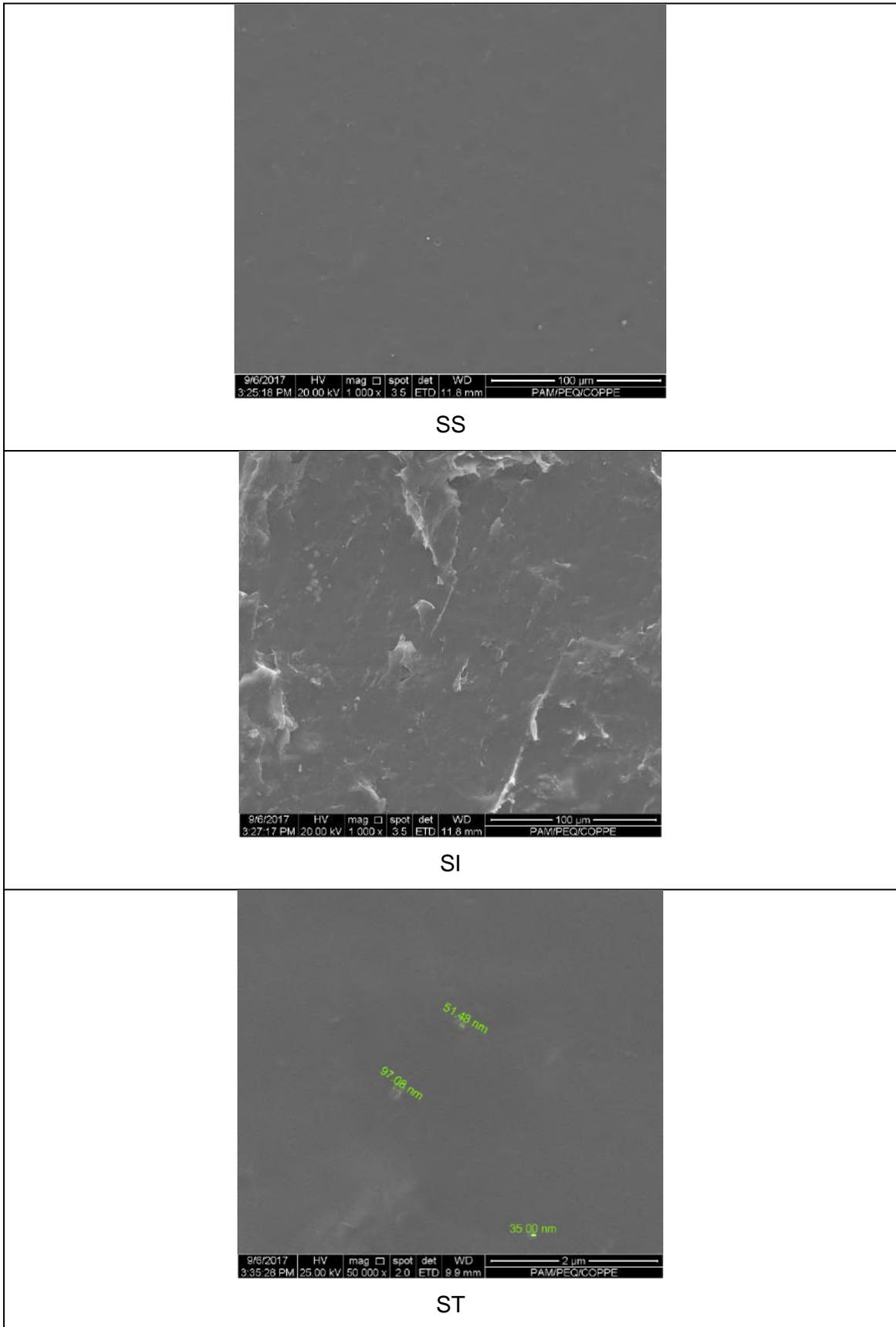


Figura 49 – Imagens de MEV da membrana de PU com 5% (m/m) de SNFP.

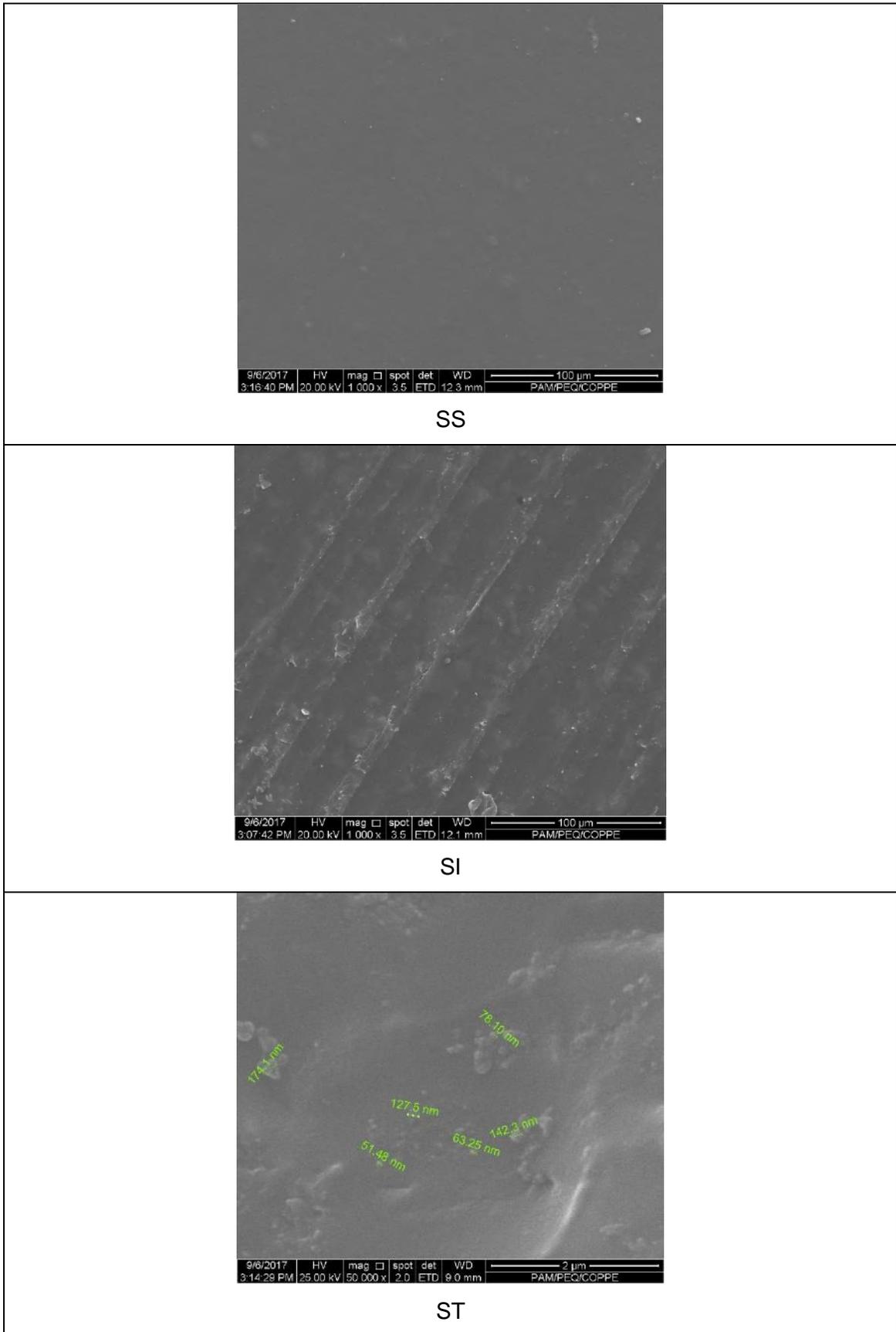


Figura 50 – Imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SNFP.

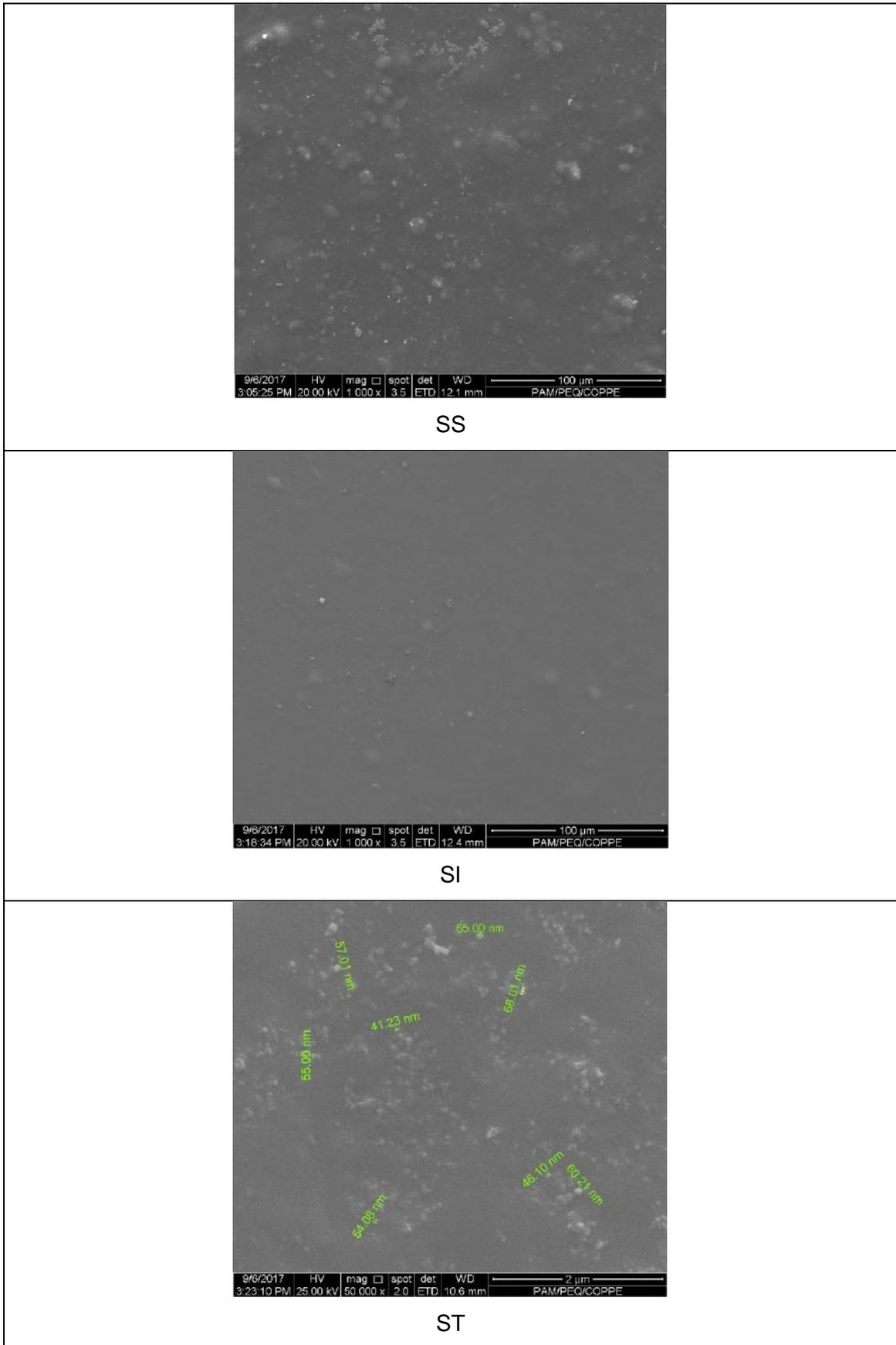


Figura 51 – Imagens de MEV da membrana de PU com 20% (m/m) de SNFP.

De acordo com HASSANAJILI *et al.* (2013), os aglomerados de sílica ocorrem por causa dos grupos hidroxilas presentes na superfície que interagem entre si através de ligações de hidrogênio. O efeito de aglomeração torna-se ainda maior para as partículas de tamanho nanométrico (vide microscopias), devido a maior energia superficial.

Na Figura 38 apresenta micrografias da membrana de PU puro, onde é possível observar uma superfície homogênea e lisa, livre de defeitos, o que é crucial para que uma membrana seja eficaz na separação de gases. Além disso, a seção transversal também revelou uma certa uniformidade e densificação.

A Figura 39, referente a imagens de MEV da membrana de PU com 10% (m/m) de SMF, mostra também superfícies lisas e livres de defeitos, bem como uma seção transversal uniforme.

A Figura 40, constituída de microscopias de uma membrana de PU com 20% (m/m) de SMF já começa a apresentar certas calosidades em sua superfície superior, porém sem afetar a mesma, que continuam livres de defeitos. Pela observação da micrografia da seção transversal, é possível observar as partículas de sílica, bem distribuídas e ao longo do bulk da membrana, as quais são também grandes em tamanho quando comparadas à espessura da mesma.

A Figura 41, que apresentam micrografias de uma membrana de PU com 50% (m/m) de SMF, assim como nas micrografias da figura anterior, também apresentam calosidades na superfície, e partículas mais visíveis devido o aumento da concentração. Concentração esta que pode ser verificada como bem distribuída ao longo da espessura da membrana, e assim uma boa dispersão das mesmas.

A Figura 42 apresenta micrografias da membrana de PU com 10% (m/m) de SN, e pela análise das mesmas pode-se também observar superfícies livres de defeitos e seção transversal com boa dispersão da carga inorgânica. O mesmo pode ser observado para a membrana e PU com 20% (m/m) de SN, que possui suas micrografias apresentadas na Figura 43

As Figuras 44 a 48, referentes a micrografias de membranas de PU com diferentes cargas de SNF3, todas apresentaram superfícies lisas e livres de defeitos, com uma boa dispersão das nanopartículas, que pode ser observada principalmente nas imagens das seções transversais, e algumas partículas nanométricas. É importante notar que nesse grupo de membranas, a dispersão de nanopartículas nas membranas é muito boa, apresentando quase nenhuma aglomeração.

Através Figuras 49 a 51, que apresentam imagens de MEV das membranas de PU sintetizadas com diferentes cargas de SNFP, pode também observar superfícies

lisas e livres de defeitos, e boas dispersões da carga inorgânica ao longo da espessura da membrana, porém com algumas pequenas aglomerações.

As membranas mais uniformes e com melhores dispersões de nanopartículas conseguidas, foram as sintetizadas com PU e SNF3.

### IV.3. EFEITO DO TEOR DE PARTÍCULAS NA PERMEAÇÃO

Para avaliar o efeito da concentração de partículas inorgânicas na permeação de gases pela matriz polimérica das MMMs, foram efetuados ensaios de permeação gasosa com CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, à temperatura ambiente de 19°C e a uma pressão de alimentação do sistema de permeação de 4 bar.

Em todos os ensaios de permeação de gases o tempo foi semelhante e longo o suficiente para se obter valores médios do desempenho de cada membranas para cada gás. Vale ressaltar que todos os ensaios foram feitos em triplicata (n=3).

Os resultados dos ensaios de permeabilidade para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> das membranas do Grupo 1 (com carga de sílica nanométrica comercial sem funcionalização) e das seletividades ideais CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> estão listados na Tabela 8 e ilustrados nas Figuras 52 e 53.

Membrana	P <sub>CO2</sub> (barrer)	P <sub>N2</sub> (barrer)	P <sub>CH4</sub> (barrer)	α <sub>CO2/N2</sub>	α <sub>CO2/CH4</sub>
PU	38,00 ± 1,65	1,15 ± 0,16	4,25 ± 0,38	33,04 ± 0,26	8,94 ± 0,62
PU + 10% SN	30,97 ± 0,26	0,73 ± 0,14	3,95 ± 0,12	41,60 ± 0,14	7,84 ± 0,12
PU + 20% SN	28,11 ± 1,15	0,76 ± 0,11	3,19 ± 0,41	36,99 ± 0,13	8,81 ± 0,47

Tabela 8 – Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SN a 4 bar e 19°C

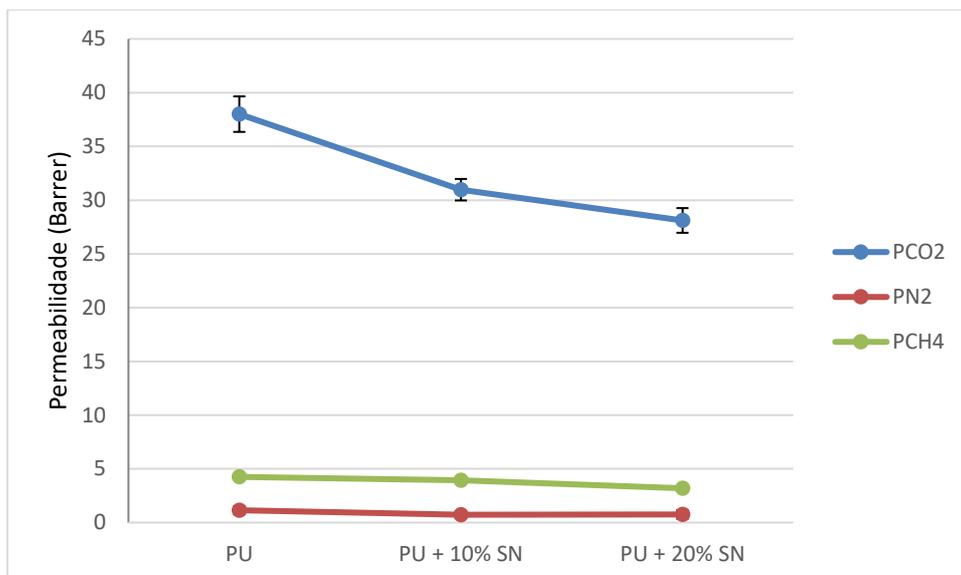


Figura 52 – Permeabilidade para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nas MMMs de PU com SN a 4 bar e 19°C

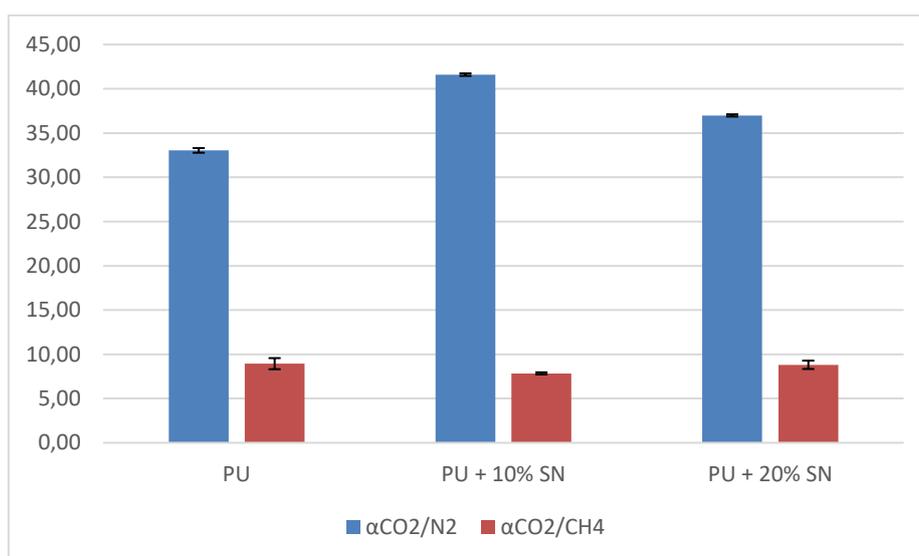


Figura 53 – Seletividades ideais CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> das MMMs de PU com SN a 4 bar e 19°C

Conforme esperado, com o aumento da concentração de partículas de sílica nanométrica comercial sem funcionalização, a permeabilidade em relação ao polímero puro diminuiu para todos os gases, dadas as proporções, não tendo variação significativa na seletividade. Com base nisto, podemos concluir que essas partículas inorgânicas funcionam como barreira para a permeação dos gases testados.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> das membranas do Grupo 2 (com carga de sílica nanométrica funcionalizada pelo método

3 – SNF3) e das seletividades ideais  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  estão listados na Tabela 9 e ilustrados nas Figuras 54 e 55.

Membrana	$P_{\text{CO}_2}$ (barrer)	$P_{\text{N}_2}$ (barrer)	$P_{\text{CH}_4}$ (barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
PU	$38,00 \pm 1,65$	$1,15 \pm 0,16$	$4,25 \pm 0,38$	$33,04 \pm 0,26$	$8,94 \pm 0,62$
PU + 05% SNF3	$42,76 \pm 0,29$	$0,95 \pm 0,16$	$4,13 \pm 0,22$	$45,01 \pm 0,05$	$10,35 \pm 0,06$
PU + 10% SNF3	$48,82 \pm 0,92$	$0,88 \pm 0,10$	$4,04 \pm 0,15$	$55,47 \pm 0,09$	$12,08 \pm 0,14$
PU + 20% SNF3	$70,50 \pm 1,22$	$0,68 \pm 0,15$	$3,89 \pm 0,20$	$103,67 \pm 0,18$	$18,12 \pm 0,24$
PU + 30% SNF3	$51,88 \pm 0,25$	$0,53 \pm 0,09$	$3,24 \pm 0,23$	$97,89 \pm 0,02$	$16,01 \pm 0,06$
PU + 50% SNF3	$37,65 \pm 1,06$	$0,42 \pm 0,15$	$2,94 \pm 0,29$	$89,64 \pm 0,16$	$12,8 \pm 0,31$

Tabela 9– Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SNF3 a 4 bar e 19°C

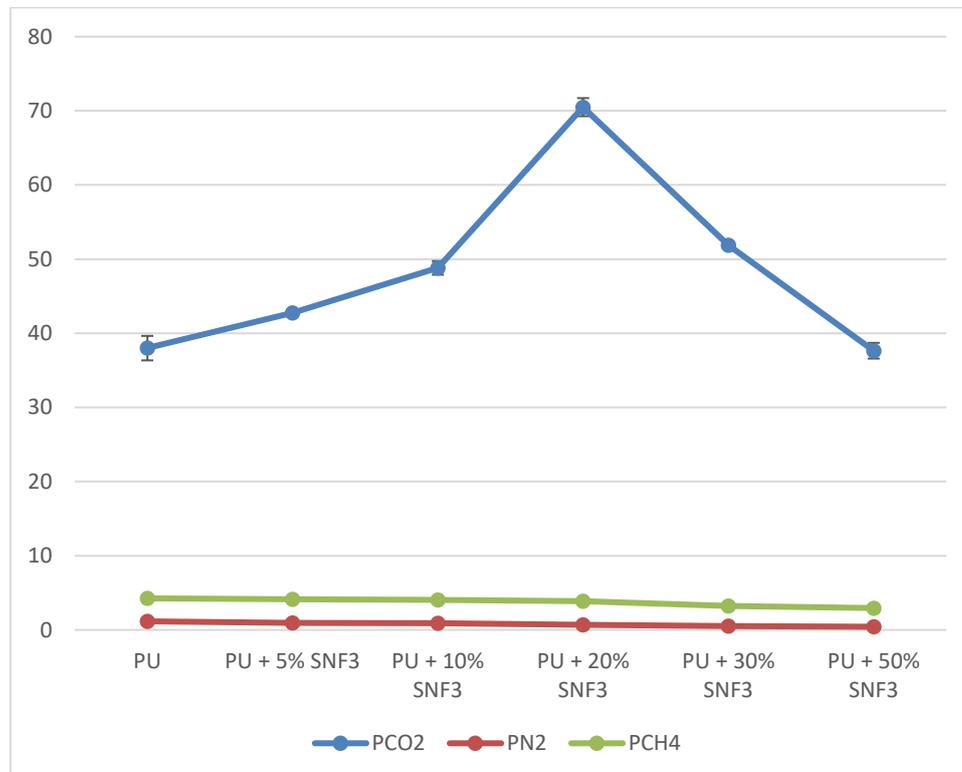


Figura 54 – Permeabilidade para os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  nas MMMs de PU com SNF3 a 4 bar e 19°C

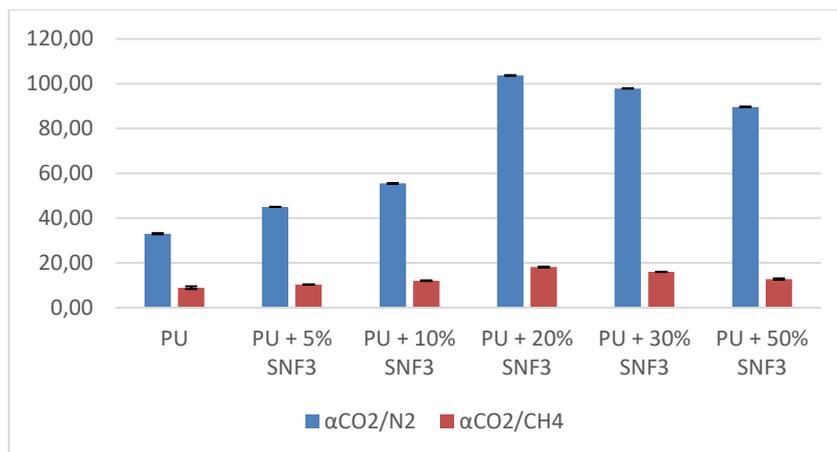


Figura 55 – Seletividades ideais  $CO_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$  das MMMs de PU com SNF3 a 4 bar e 19°C.

A adição de partículas sílica nanométricas funcionalizadas pelo método 3 conferiu uma melhora muito expressiva na permeabilidade do  $CO_2$  para as membranas testadas, que atingiu um valor ótimo na concentração de 20% e depois começou a expressar efeito barreira.

Já para os outros gases, a adição desta carga inorgânica apresentou efeito barreira desde as pequenas quantidades, aumentando conforme o aumento da concentração das partículas.

Com o aumento da permeabilidade somente o  $CO_2$  e diminuição da permeabilidade dos outros gases testados, a seletividade apresentou também um grande aumento até a concentração de 20% e depois começou a cair em detrimento da diminuição da permeabilidade do  $CO_2$ .

Os resultados dos ensaios de permeabilidade para os gases  $CO_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$  das membranas do Grupo 3 (com carga de sílica nanométrica funcionalizada por plasma - SNFP) e das seletividades ideais  $CO_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$  estão listados na Tabela 10 e ilustrados nas Figuras 56 e 57.

Membrana	$P_{CO_2}$ (barrer)	$P_{N_2}$ (barrer)	$P_{CH_4}$ (barrer)	$\alpha_{CO_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$
PU	$38,00 \pm 1,65$	$1,15 \pm 0,16$	$4,25 \pm 0,38$	$33,04 \pm 0,26$	$8,94 \pm 0,62$
PU + 05% SNFP	$46,92 \pm 0,04$	$1,07 \pm 0,08$	$4,15 \pm 0,30$	$46,65 \pm 0,01$	$11,3 \pm 0,01$
PU + 10% SNFP	$42,30 \pm 1,00$	$0,91 \pm 0,09$	$3,96 \pm 0,25$	$46,48 \pm 0,09$	$10,68 \pm 0,25$
PU + 20% SNFP	$36,60 \pm 0,48$	$0,74 \pm 0,18$	$3,34 \pm 0,32$	$49,46 \pm 0,09$	$10,96 \pm 0,15$

Tabela 10 – Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SNFP a 4 bar e 19°C.

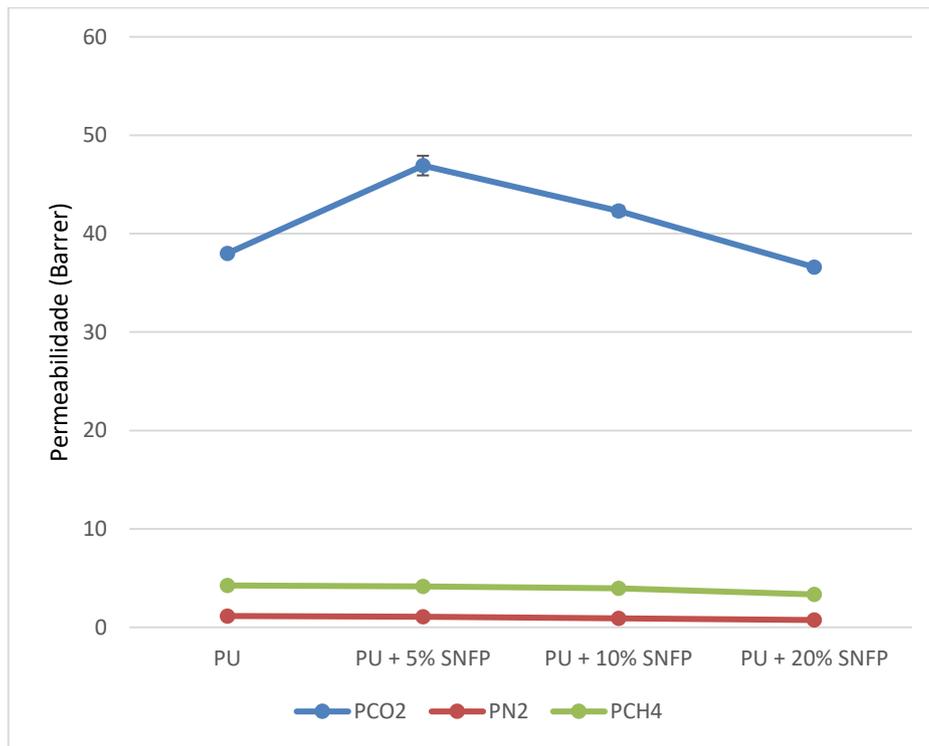


Figura 56 – Permeabilidade para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nas MMMs de PU com SNFP a 4 bar e 19°C.

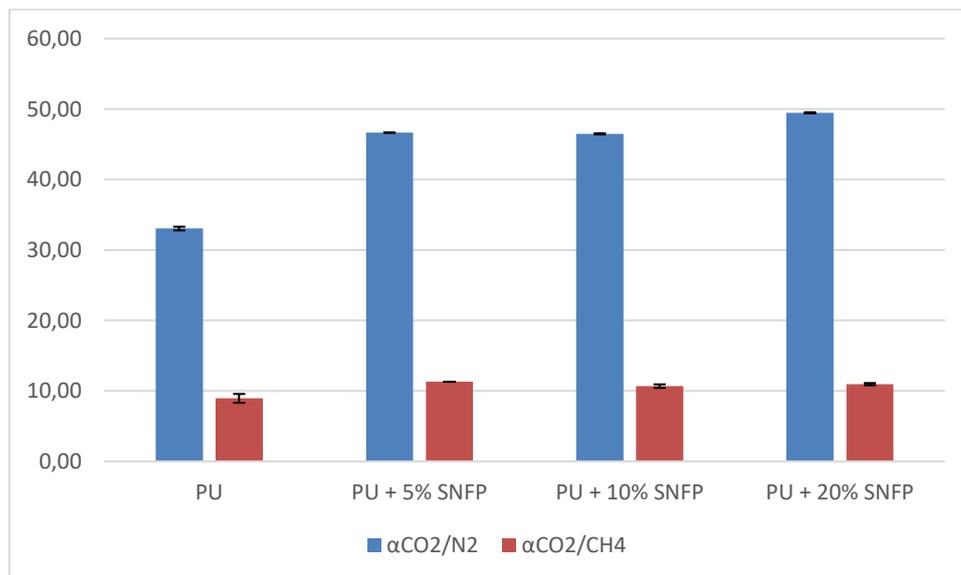


Figura 57 – Seletividades ideais CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> das MMMs de PU com SNFP a 4 bar e 19°C.

A adição de partículas sílica nanométricas funcionalizadas por plasma conferiu um aumento na permeabilidade do CO<sub>2</sub> para as membranas testadas, que atingiu um valor ótimo na concentração de 5% e depois começou a expressar efeito barreira.

Já para os outros gases, a adição desta carga inorgânica apresentou efeito barreira desde as pequenas quantidades, aumentando conforme o aumento da concentração das partículas.

Pela caracterização desta carga inorgânica, tanto na análise de FTIR como na análise elementar, pode-se concluir que a funcionalização por plasma não foi muito eficiente, talvez pelas condições utilizadas. Desta forma, o efeito barreira aconteceu em menores quantidades uma vez que o transporte facilidade não ocorreu em grande escala devido ao pouco ancoramento dos grupamentos amino na superfície das nanopartículas com esta técnica.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> das membranas do Grupo 4 (com carga de sílica micrométrica comercial funcionalizada) e das seletividades ideais CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> estão listados na Tabela 11 e ilustrados nas Figuras 58 e 59.

Membrana	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (barrer)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (barrer)	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> (barrer)	α <sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>	α <sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub>
PU	38,00 ± 1,65	1,15 ± 0,16	4,25 ± 0,38	33,04 ± 0,26	8,94 ± 0,62
PU + 10% SMF	53,74 ± 1,03	1,25 ± 0,12	5,05 ± 0,85	42,99 ± 0,12	10,64 ± 0,88
PU + 20% SMF	66,91 ± 0,40	1,41 ± 0,09	6,66 ± 1,16	47,45 ± 0,04	10,05 ± 0,46
PU + 50% SMF	164,78 ± 2,26	1,70 ± 0,08	10,69 ± 0,82	96,93 ± 0,18	15,41 ± 1,85

Tabela 11 – Permeabilidade e seletividades ideais das MMM de PU com SMF a 4 bar e 19°C.

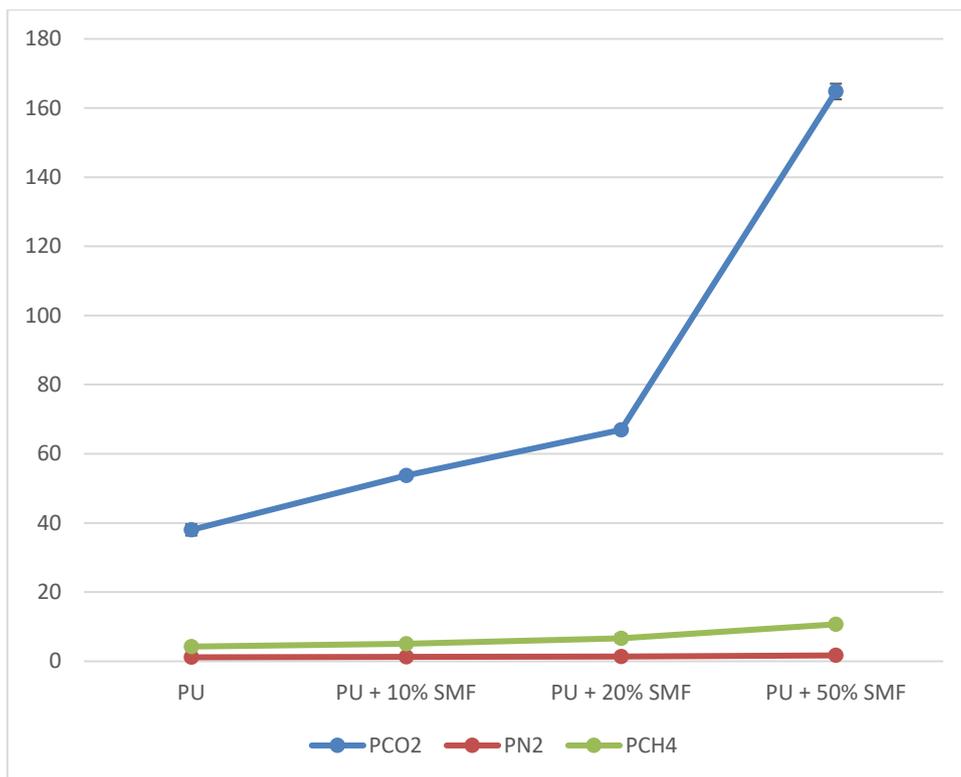


Figura 58 – Permeabilidade para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nas MMMs de PU com SMF a 4 bar e 19°C.

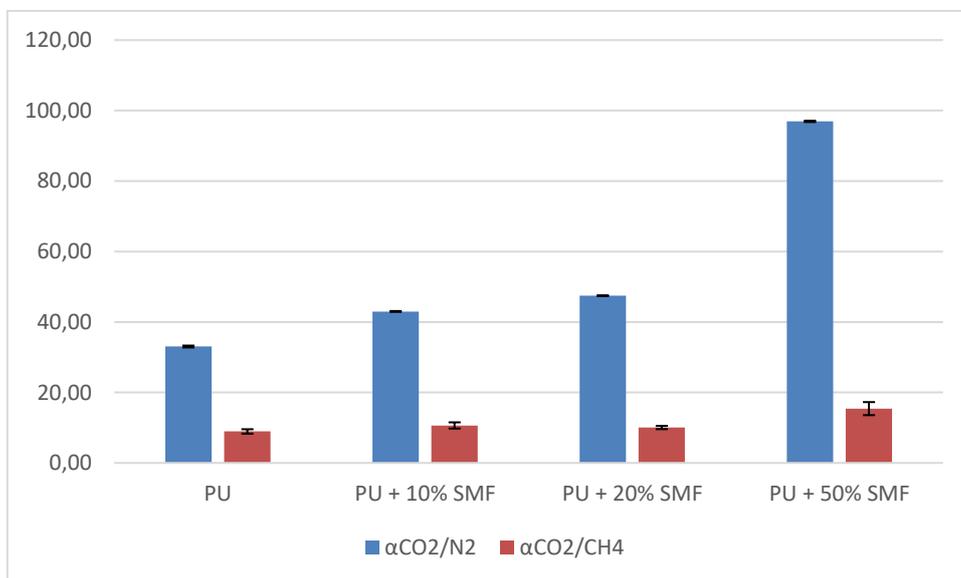


Figura 59 – Seletividades ideais CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> das MMMs de PU com SMF a 4 bar e 19°C.

Os resultados obtidos para permeabilidade nas membranas com a carga de sílica micrométrica comercial funcionalizada corroboraram os resultados obtidos por ALFAIA em seu estudo anterior. A adição desta carga inorgânica aumento

significativamente a permeabilidade do CO<sub>2</sub> nas membranas sintetizadas e apresentou o maior valor com um teor de 50% (m/m) de nanopartículas nas membranas. Para concentrações acima deste valor a manifestação do efeito barreira começou a ser observado. A síntese destas membranas foram objetivando a validação da técnica frente à pesquisa desenvolvida por ALFAIA bem como um estudo do efeito do tamanho de partícula da carga inorgânica nas membranas densas.

De acordo com LI *et al.* (2008), para ser economicamente viável a separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por membranas a seletividade deve ser no mínimo 70 e a permeabilidade do CO<sub>2</sub> acima de 100 barrer. Esses valores foram alcançados, neste trabalho, pela MMM com 50% de SMF, porém com a MMM com 20% de SNF3 não se obteve um valor de permeabilidade acima de 100 mas a seletividade foi a maior alcançada atingindo um valor de 103 do CO<sub>2</sub> com relação ao N<sub>2</sub> e 18 do CO<sub>2</sub> com relação ao CH<sub>4</sub>.

Os parâmetros permeabilidade e seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> obtidos experimentalmente estão lançados no diagrama de ROBESON na Figura 60.

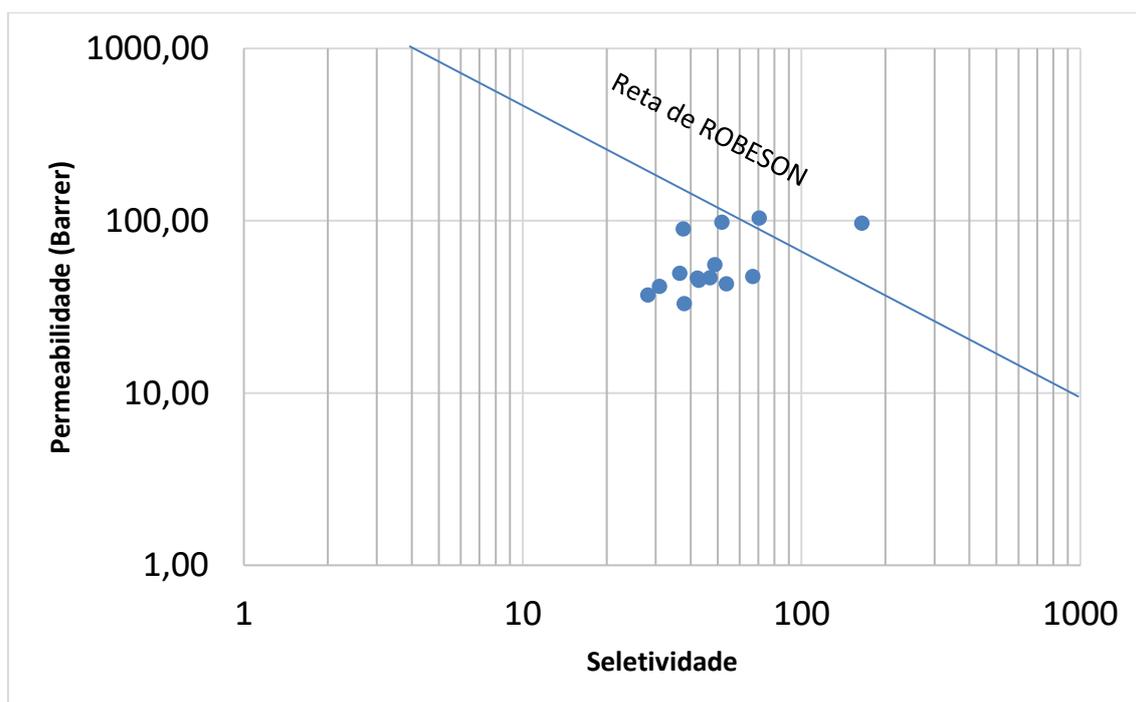


Figura 60 – Desempenho das MMMs sintetizadas com PU com partículas inorgânicas no diagrama de ROBESON (2008) à 4 bar e 19°C.

As membranas de matriz mista sintetizadas para os Grupos 1, 2, 3 e 4 aparecem todas abaixo da reta limite de ROBESON (2008) para separação dos gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Para o grupo 2 e 4, a melhoria no desempenho das membranas foi alta o suficiente para alcançar o limite verificado por ROBESON para membranas poliméricas na separação de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. O melhor desempenho verificado, nas condições de temperatura e pressão testadas, foi alcançado com a MMM com 20% de sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 e com 50% de sílica micrométrica, justamente as que ilustram os pontos acima da reta de Robeson.

#### IV.4. SOLUBILIDADE DOS GASES NAS MEMBRANAS

Como os resultados de permeabilidade do CO<sub>2</sub> na MMM de poliuretano com 20% de sílica nanométrica funcionalizada (SNF3) e 50% (p/p) de sílica micrométrica funcionalizada (SMF) foram os mais promissores, decidiu-se investigar ainda mais o transporte de gases nesse novo material. Dessa forma, para determinar a solubilidade dos gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram efetuados ensaios de sorção gasosa, a 30 °C e 4bar, na membrana de poliuretano puro, na MMM de poliuretano com 20% de SNF3 e na MMM de poliuretano com 50% de SMF.

Os valores calculados referentes à solubilidade dos gases nas membranas testadas estão indicados na Tabela 12.

Membrana	SOLUBILIDADE (g de gás/g de polímero)	
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
PU puro	0,00412	0,00080
PU + 20% SNF3	0,00425	0,00069
PU + 50% SMF	0,00480	0,00062

Tabela 12 – Solubilidade do CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em membranas de PU e MMMs de PU com cargas de sílica nanométrica e micrométrica funcionalizadas à 4 bar e 24° C.

A comparação entre os valores de solubilidade dos gases nas duas membranas testadas indica que a sorção tanto do CO<sub>2</sub> quanto do N<sub>2</sub> não foi afetada pela introdução das partículas de sílica na matriz polimérica. Dessa forma, nas condições de pressões altas (4bar), o considerável aumento na permeabilidade do CO<sub>2</sub> observado na MMM de poliuretano com 20% de SNF3 e 50% de SMF não parece ser devido à sorção. O efeito da partícula é, provavelmente, aumentar o coeficiente de difusão dos gases. Este aumento pode ser ocasionado por modificações no volume livre da matriz polimérica pela inserção de partículas.

#### IV.5. EFEITO DA PRESSÃO NA PERMEAÇÃO DE GASES

Para investigar o efeito da pressão sobre o desempenho das membranas e avaliar a possibilidade de ocorrência de transporte facilitado do CO<sub>2</sub>, foram efetuados ensaios de permeação gasosa dos gases, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, na membrana de PU puro, nas MMMs com 20% e 50% de sílica micrométrica funcionalizada, nas MMM com 20% de sílica nanométrica sem funcionalização (SN) e nas MMMs com 20% e 30% de sílica nanométrica funcionalizada pelo método 3 (SNF3), à temperatura de 19°C, variando a pressão de alimentação na faixa de 1 até 7 bar.

A ordem dos testes de permeação foi: primeiro com CO<sub>2</sub> e posteriormente com o N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Em todos os ensaios de permeação de gases o tempo de experimento foi semelhante e longo o suficiente para obter valores médios do desempenho das membranas. Além disso, todos experimentos de permeabilidade foram realizados em triplicata.

	Permeabilidade CO <sub>2</sub>					
Pressão	PU	PU + 20% SN	PU + 20% SMF	PU + 50% SMF	PU + 20% SNF3	PU + 30% SNF3
1	40,65	31,62	72,54	170,01	80,86	60,02
4	38	28,11	66,91	164,78	70,5	51,88
7	37,18	27,45	54,67	136,18	41,06	36,87

Tabela 13 – Permeabilidade de CO<sub>2</sub> nas MMMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.

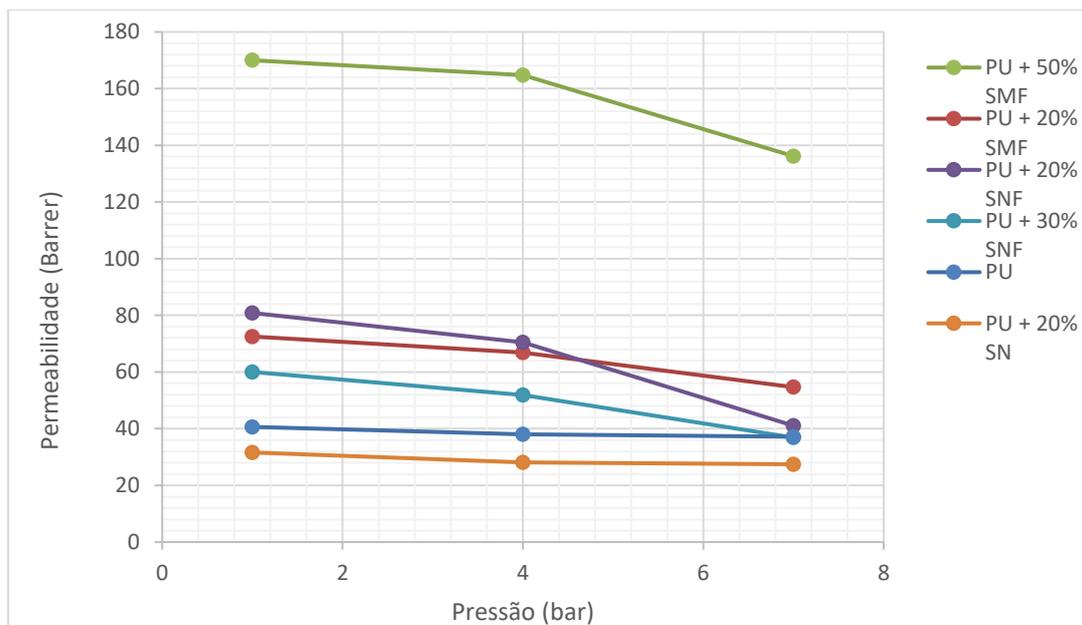


Figura 61 – Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade do CO<sub>2</sub> para as membranas testadas

Pressão	Permeabilidade N <sub>2</sub>					
	PU	PU + 20% SN	PU + 20% SMF	PU + 50% SMF	PU + 20% SNF3	PU + 30% SNF3
1	1,4	0,81	1,36	1,62	0,79	0,58
4	1,15	0,76	1,41	1,7	0,68	0,53
7	1,1	0,66	1,72	2,21	0,6	0,51

Tabela 14 – Permeabilidade de N<sub>2</sub> nas MMMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.

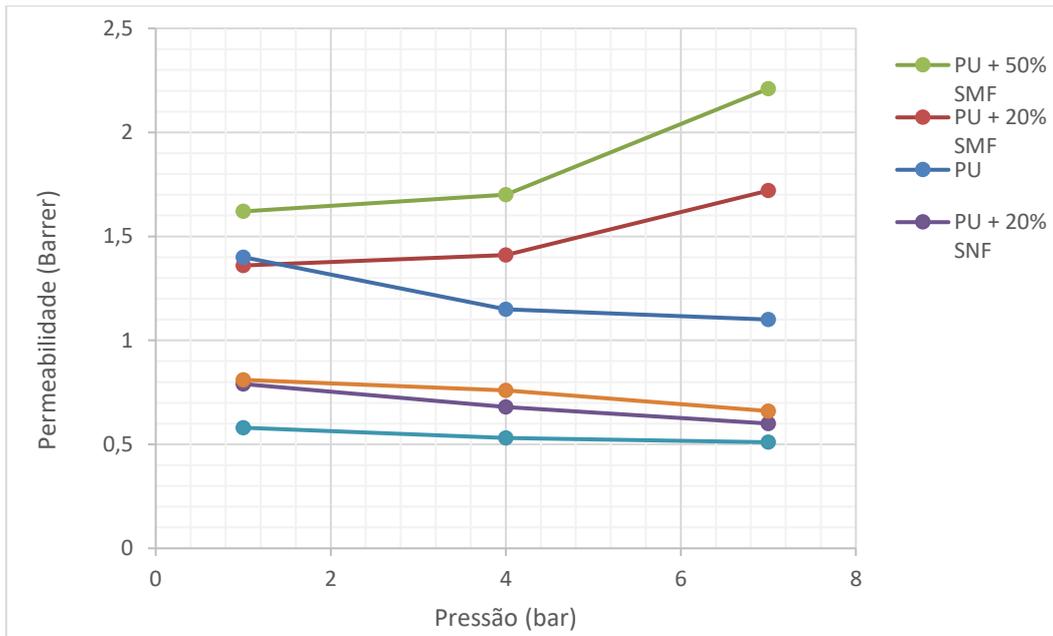


Figura 62 – Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade do N<sub>2</sub> para as membranas testadas.

Pressão	Permeabilidade CH <sub>4</sub>					
	PU	PU + 20% SN	PU + 20% SMF	PU + 50% SMF	PU + 20% SNF3	PU + 30% SNF3
1	4,43	3,89	6,32	9,97	3,95	3,28
4	4,25	3,19	6,66	10,69	3,89	3,24
7	4,2	2,92	7,02	10,84	3,72	3,19

Tabela 15 – Permeabilidade de CH<sub>4</sub> nas MMMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.

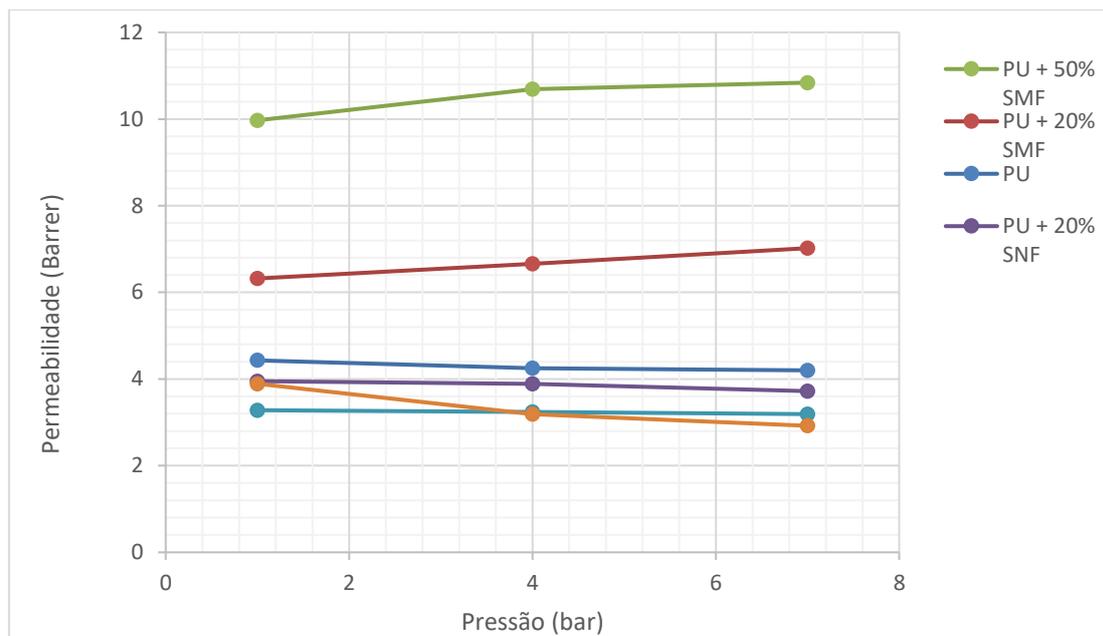


Figura 63 – Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade do CH<sub>4</sub> para as membranas testadas

Com base nos dados obtidos analisou-se também o efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal dos gases.

Pressão	Seletividade $\alpha_{CO_2/N_2}$					
	PU	PU + 20% SN	PU + 20% SMF	PU + 50% SMF	PU + 20% SNF	PU + 30% SNF
1	29,03	39,03	53,34	104,94	106,39	103,48
4	33,04	36,99	47,45	96,93	103,67	97,89
7	33,80	41,59	31,78	61,62	68,43	72,29

Tabela 16 – Seletividade ideal de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nas MMMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 19° C.

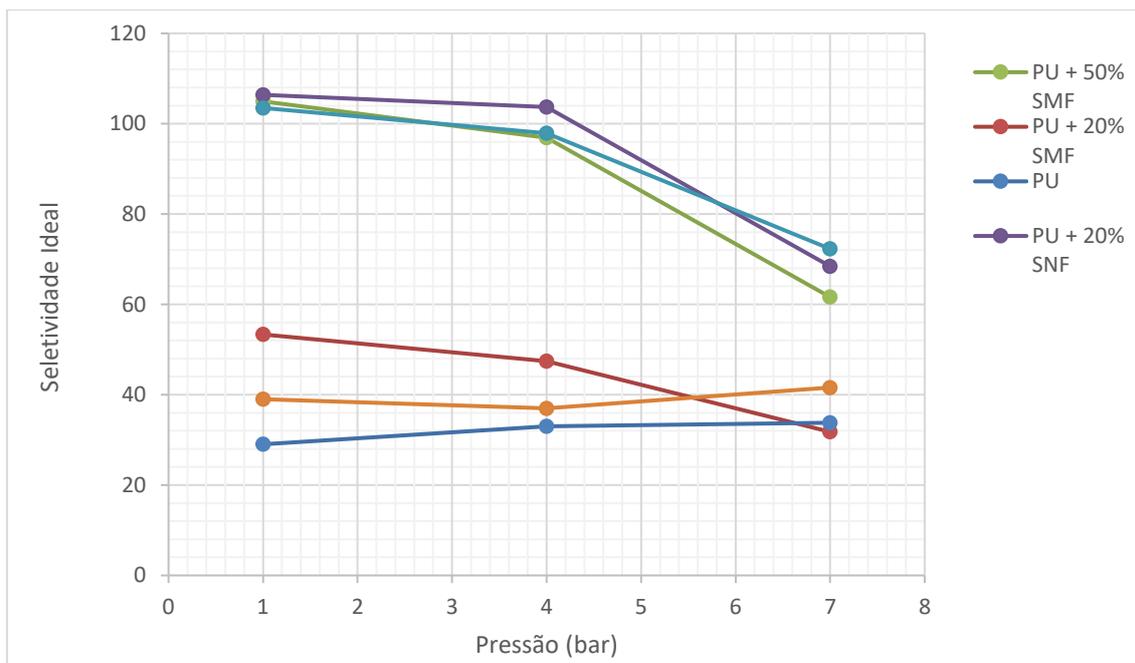


Figura 64 – Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  para as membranas testadas.

Pressão	Seletividade $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$					
	PU	PU + 20% SN	PU + 20% SMF	PU + 50% SMF	PU + 20% SNF	PU + 30% SNF
1	9,17	8,13	11,48	17,05	20,47	18,3
4	8,94	8,81	10,05	15,41	18,12	16,01
7	8,85	9,4	7,79	12,56	11,04	11,56

Tabela 17 – Seletividade ideal de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  nas MMMs de PU com sílica nano e micrométrica a diferentes pressões e a 23° C.

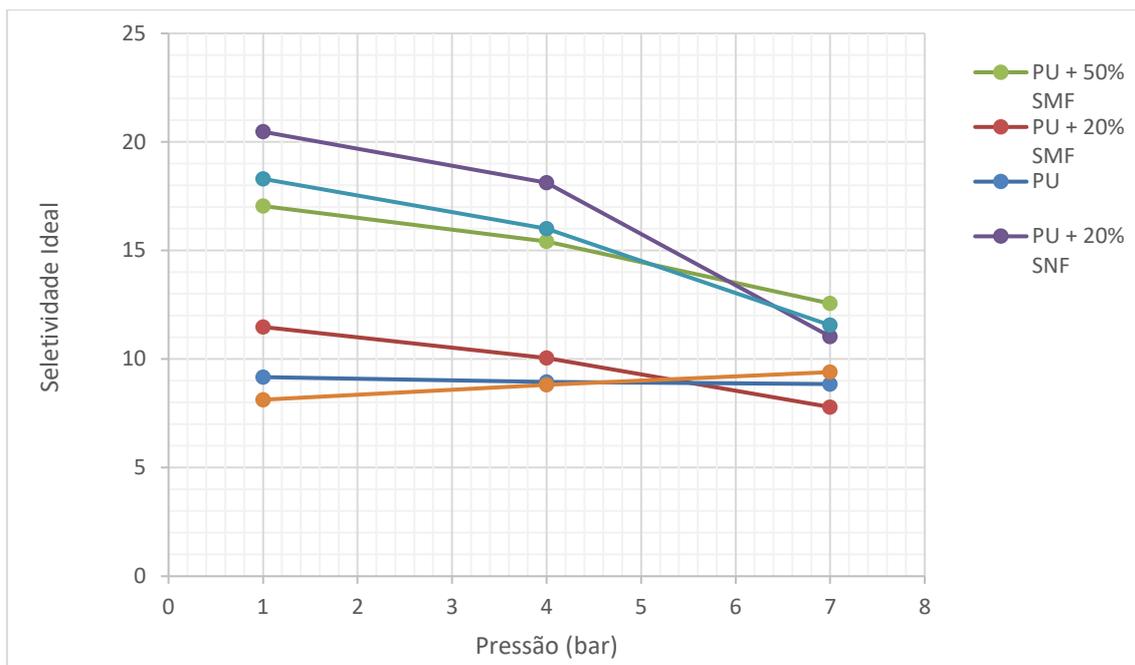


Figura 65 – Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  para as membranas testadas.

Para a membrana de PU puro, conforme esperado, não ocorreu uma alteração significativa no valor da permeabilidade dos 3 gases testados e nem da seletividade ideal. A permeabilidade se manteve relativamente constante, independente da pressão de operação, comportamento este que indica que o coeficiente de difusão do gás através da membrana é constante, independente da pressão de alimentação.

De forma diferente, nas MMMs, para uma mesma concentração de partículas inorgânicas, à medida que a pressão foi aumentada, a permeabilidade do  $\text{CO}_2$  foi diminuindo, ao passo que a permeabilidade do  $\text{N}_2$  se manteve relativamente constante, assim como a permeabilidade do  $\text{CH}_4$ .

Desta forma, podemos afirmar que as membranas sintetizadas no presente trabalho, de poliuretano com sílica micrométrica e nanométrica funcionalizada, são materiais bastante promissores para a separação tanto de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  quanto para a separação de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

## CAPÍTULO V

---

### V. CONCLUSÕES

Na presente pesquisa, o objetivo foi atingido, sendo este a síntese de membranas planas de matriz mista utilizando como carga nanopartículas inorgânicas funcionalizadas (sílica nanométrica funcionalizada via úmida, sílica nanométrica funcionalizada por plasma e sílica micrométrica funcionalizada para questões de comparação), incorporadas em poliuretano, visando aumentar o desempenho de tais membranas na separação dos gases  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

As imagens das MMM feitas no MEV indicaram uma matriz densificada e livre de defeitos, estando aptas, portanto, a serem utilizadas de modo seguro e eficaz em processos para a separação de gases.

O efeito proporcionado pela dispersão de partículas nanométricas de sílica na membrana de poliuretano, sintetizada foi o de aumentar o transporte facilidade e consequentemente favorecer a permeabilidade para o  $\text{CO}_2$ , aumentando assim também a seletividade ideal deste gás com relação aos outros testados.

Em pressões altas (4 bar), quando não se tem ou se tem em baixo escala o transporte facilitado, os valores da solubilidade do  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  nas membranas de poliuretano puro e na MMM de PU com sílica micrométrica foram semelhantes, indicando que provavelmente o efeito da partícula é no coeficiente de difusão.

Com a investigação do efeito da pressão, descobriu-se que ocorre transporte facilitado para o  $\text{CO}_2$  nas MMMs com sílica nanométrica e micrométrica funcionalizada com grupo amina, uma vez que a permeabilidade da espécie com afinidade aumentava, ao passo que, a pressão de alimentação diminuía. Sob a pressão de 1bar, a seletividade aumentou 94% para a membrana com 20% de sílica nanométrica funcionalizada. Para pressões ainda mais baixas, a melhoria da seletividade deve ser ainda maior, visto que testes realizados a 1 bar resultaram em 80,86 barrer de permeabilidade para o  $\text{CO}_2$  para a referida membrana de PU com 20% de sílica nanométrica funcionalizada.

A funcionalização da sílica nanométrica se mostrou eficaz, resultando assim em membranas com transporte facilitado bem visíveis. A retirada da etapa de secagem do produto da funcionalização evitou a agregação e permitiu a obtenção de membranas mais uniformes e com a carga inorgânica mais homoganeamente dispersa, formando quase nenhum glomerado.

Os resultados obtidos evidenciaram que a sílica nanométrica funcionalizada em conjunto com a matriz polimérica de poliuretano são promissores materiais a serem utilizados na separação de gases, mais especificamente na separação de CO<sub>2</sub> por meio do transporte facilitado.

A funcionalização da sílica nanométrica apresentou-se muito trabalhosa e uma etapa de difícil realização, uma vez que as nanopartículas tendem facilmente a se agregar e conseqüentemente comprometer o rendimento esperado com relação ao transporte facilitado, pois este se dá na superfície das nanopartículas, ou melhor nos grupamentos ancorados nela, e com a aglomeração, há uma drástica diminuição da área superficial disponível por consequência a diminuição do transporte facilitado ao gás carbônico.

#### **V.I. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realização de novos métodos de funcionalização via úmida das partículas de sílica nanométrica;
- Utilização de surfactantes na reação de funcionalização via úmida das partículas de sílica nanométrica;
- Teste com ranges de concentrações de carga inorgânica dispersa na matriz polimérica menores;
- Testes de permeabilidade com ranges menores de pressão de alimentação; e
- Teste de novas funcionalizações por plasma, alterando-se as condições e reagentes.

## CAPÍTULO VI

---

### VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ AHN, J.; CHUNG, W.; PINNAU, I.; SONG, J.; DU, N.; ROBERTSON, G.P.; GUIVER, M.D.; "Gas Transport Behavior of Mixed-Matrix Membranes Composed of Silica Nanoparticles in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1)", *Journal of Membrane Science*, v.346, pp.280-287, 2010.
- ✓ ALFAIA, R. G. S. M.; *Membranas De Matriz Mista Nanoestruturadas Para Transporte Facilitado de CO<sub>2</sub>*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2015.
- ✓ BAKER, R.W.; *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. California, John Wiley & Sons, 2004.
- ✓ BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G.; "The Solution-Diffusion Model: a Review", *Journal of Membrane Science*, v.107, pp.1-21, 1995.
- ✓ BERNARDO, P.; DRIOLI, E., GOLEMME, G.; "A Review/State of the Art", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.48, pp.4638-4663, 2009.
- ✓ CHUNG, T.S.; YING, L. ; LI, J.Y.; KULPRATHIPANJA, S.; "Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation", *Progress in Polymer Science*, v.32, pp.483-507, 2007.
- ✓ CUSSLER, E. L.; ARIS, R.; BHOWN, A.; "On the Limits of Facilitated Diffusion", *Journal of Membranes Science*, v.43, pp.149-164, 1989.
- ✓ DASH, S.; MISHRA, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K.; "Organically Modified Silica: Synthesis and Applications Due to Its Surface Interaction with Organic Molecules", *Advances in Colloid and Interface Science*, v.140, pp.77-94, 2008.
- ✓ DU, N.; PARK, H. B.; DAL-CINA, M. M.; GUIVER, M. D.; "Advances in High Permeability Polymeric Membrane Materials for CO<sub>2</sub> Separations", *Energy & Environmental Science*, v.5, pp.7306-7322, 2012.
- ✓ FERRAZ, H. C.; DUARTE, L. T.; DI LUCCIO, M.; ALVES, T. L. M.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; "Recent Achievements in Facilitated Transport Membranes for Separation Processes", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.24(1), pp.101-118, 2007.
- ✓ HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro, Brasil, Ed. E-papers, 2006.
- ✓ HASSANAJILI, S.; MASOUDI, E.; KARIMI, G.; KHADEMI, M.; "Mixed Matrix Membranes Based on Polyetherurethane and Polyesterurethane Containing Silica Nanoparticles for Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gases", *Separation and Purification Technology*, v.116, pp.1-12, 2013.

- ✓ HASSANAJILI, S.; KHADEMI, M.; KESHAVARZ, P.; "Influence of Various Types of Silica Nanoparticles on Permeation Properties of Polyurethane/Silica Mixed Matrix Membranes",
- ✓ MUSIC, S.; FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N.; SEKOVANIC, L.; "Precipitation of Amorphous SiO<sub>2</sub> Particles and Their Properties", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.28, pp.89-94, 2011.
- ✓ NOBLE, R.; "Generalized Microscopic Mechanism of Facilitated Transport in Fixed Site Carrier Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.75, pp.121-129, 1992.
- ✓ NOBLE, R.D.; KOVAL, C.A.; "Review of facilitated transport membranes". In : Y. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds.). *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, chapter 17, Chichester, England, John Wiley & Sons Ltd., 2006.
- ✓ OLAJIRE, A. A.; "CO<sub>2</sub> Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications – a Review", *Energy*, v.35, pp.2610-2628, 2010.
- ✓ OLIVEIRA, D. R.; *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Modificadas por Reticulação e por Incorporação de Nanopartículas de Sílica*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2012.
- ✓ OLIVEIRA, R. C. S.; *Fotossensibilizadores Imobilizados em Sílica Nanométrica Quimicamente Modificada com Grupo Amino: Síntese, Caracterização e Aplicação na Fotodegradação de Componentes Orgânicos em Água de Produção*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química, Brasil, 2014.
- ✓ POLLO, L. D.; *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2008.
- ✓ RAFIQ, S.; MAN, Z.; MAULUD, A.; MUHAMMAD, N.; MAITRA, S.; "Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes", *Separation and Purification Technology* 90, pp.162-172, 2012.
- ✓ RAHMAN, I.A.; JAFARZADEH, M.; SIPAUT C.S.; "Synthesis of Organo Functionalized Nanosilica Via a Co-Condensation Modification Using Amino-Propyltriethoxysilane (APTES)", *Ceramics International*, v.35, pp.1883-1888, 2009.
- ✓ REZAKAZEMI, M.; AMOOGHIN, A.E.; MONTAZER-RAHMATI, M.M.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T.; "State-of-the-Art Membrane Based CO<sub>2</sub> Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): an Overview on Current Status and Future Directions", *Progress in Polymer Science*, v.39, pp.817- 861, 2014.
- ✓ ROBESON, L.M.; "Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.62, pp.165-185, 1991.
- ✓ ROBESON, L.M.; "The Upper Bound Revisited", *Journal of Membrane Science*, v.320, pp.390-400, 2008.
- ✓ RODRIGUES, C.; *Preparação de Novas Membranas com MOF's e Líquidos Iônicos para Aplicação em Processos de Captura de CO<sub>2</sub>*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Portugal, 2013.

- ✓ SADEGHI, M.; SEMSARZADEH, M.A.; BARIKANI, M., CHENAR, M.P.; "Gas Separation Properties of Polyether-Based Polyurethane-Silica Nanocomposite Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.376, pp.188-195, 2011.
- ✓ SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7 ed. John Wiley& Sons, Inc., 2005.
- ✓ YAMAGUCHI, T.; BOETJE, L.M. ; KOVAL, C.A.; NOBLE, R.D.; BOWMAN, C.N.; "Transport Properties of Carbon Dioxide Through Amine Functionalized Carrier Membranes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, pp.4071- 4077, 1995.
- ✓ ZOU, J.; WINSTON HO, W.S.; "CO<sub>2</sub>-Selective Polymeric Membranes Containing Amines in Crosslinked Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Membrane Science*, v.286, pp.310-321, 2006.
- ✓ WANG, S.; WEN, S.; SHEN, M.; GUO, R.; CAO, X.; WANG, J.; SHI, X.; "Aminopropyltriethoxysilane-mediated surface functionalization of hydroxyapatite nanoparticles: synthesis, characterization, and in vitro toxicity assay", *International Journal of Nanomedicine*, 2011:6 3449–3459, 2011.