

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Alan Ambrosi

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
POLI(DIMETILSILOXANO) E DE TRIACETATO DE CELULOSE PARA A
SEPARAÇÃO DE GASES**

- Dissertação de mestrado -

Porto Alegre

2012

Alan Ambrosi

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
POLI(DIMETILSILOXANO) E DE TRIACETATO DE CELULOSE PARA A
SEPARAÇÃO DE GASES**

Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Processos de
Separação por Membranas.

Orientador:

Prof^a. Isabel Cristina Tessaro

Co-orientador:

Prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre

2012

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Isabel e Nilo pelo apoio, confiança, incentivo e amizade dedicada durante a elaboração desta dissertação. Isa, obrigado também pelos conselhos e ensinamentos; foram muito importantes para mim.

Aos técnicos dos laboratórios e funcionários do DEQUI. Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRGS, à Rede Carvão da UFRGS e à CAPES pelo apoio financeiro. Ao Silvio Vernabel da Wacker Química do Brasil Ltda pela ajuda com o PDMS.

Aos colegas e amigos do LASEM, em especial ao Dr. Maurício K. pela extensa colaboração e ajuda no trabalho; ao Jefferson D. e à Camila B. pelo grande apoio prestado. Aos bolsistas que me ajudaram nos experimentos.

Aos amigos do DEQUI e colegas da pós-graduação. Obrigado pelos ótimos momentos no DEQUI.

Aos amigos de longa data, que sempre me apoiaram e sabem que o trabalho não foi fácil.

Aos meus familiares, especialmente primas, que sempre me deram o maior apoio na vida acadêmica e também pessoal.

Em especial, aos meus amados pais e irmã, que sempre estiveram do meu lado, independentemente da decisão que tomei. Obrigado pela força, pela simplicidade, pelo amor e carinho. Este trabalho é nosso. Amo vocês.

Agradeço principalmente à Jaci, pela dedicação, amor e por se mostrar paciente com todas as minhas “coisas” que eu tinha que fazer ao longo do dia. Te amo, muito.

A Deus.

“A road that leads me nowhere’s not for me”
(Gotthard)

RESUMO

A separação de gases através de membranas é uma técnica atualmente bem aceita, mas está em constante desenvolvimento tendo como principal foco de estudo a obtenção de membranas com alta permeabilidade e seletividade. Um dos processos que tem apresentado destaque na separação de gases com membranas é a purificação do gás natural (GN), uma vez que o aumento da sua demanda requer o aumento da produção de GN com elevada qualidade. A maior parte das aplicações com membranas na purificação do GN diz respeito à remoção do CO₂ utilizando membranas poliméricas. Um adequado balanço entre a permeabilidade e a seletividade constitui um aspecto fundamental no desempenho dessas membranas, uma vez que o fator de separação geralmente diminui com o aumento da permeabilidade do componente mais permeável. Essas propriedades das membranas poliméricas são governadas pelas diferenças entre a mobilidade e a solubilidade de cada gás penetrante através da matriz polimérica e também pela estrutura dessa matriz, sendo que as propriedades de transporte dos gases através da membrana são significativamente diferenciadas entre os polímeros elastoméricos e vítreos. Apesar de existirem muitos trabalhos publicados na área de separação de gases com membranas, a pesquisa nesta área no Brasil ainda carece de investimentos no que diz respeito à produção de membranas e ao seu uso nos processos. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo a síntese de filmes de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e de triacetato de celulose (TAC), seletivos ao dióxido de carbono, a partir de soluções poliméricas. Os filmes densos sintetizados foram avaliados com relação às propriedades de transporte aos gases puros N₂, CO₂ e CH₄. O coeficiente de solubilidade dos gases nos filmes foi determinado através da técnica do decaimento de pressão em uma unidade de bancada construída neste trabalho especialmente para este fim. A permeabilidade dos gases foi avaliada em um sistema de bancada e a morfologia das membranas foi estudada através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados dos testes mostraram que a escolha do material suporte dos filmes poliméricos é essencial para obter-se uma camada seletiva fina e íntegra. As membranas de PDMS foram as que apresentaram melhores resultados, com seletividade ideal ao par CO₂/CH₄ de até 4,1 e permeabilidades semelhantes à literatura, enquanto que as membranas de TAC não apresentaram fluxos dos gases e seletividades satisfatórios nas condições testadas.

ABSTRACT

Membrane gas separation is a well-accepted technology, but it is still under continuous development, mainly in aspects related to the production of membranes with high permeability and selectivity. Natural gas (NG) purification can be mentioned as an outstanding application of membrane based gas separation processes, which has grown significantly over the years due to the increasing demand for this product and higher requirements regarding its quality. Most applications of membranes in NG purification are related to the carbon dioxide removal with polymeric membranes. Adequate balance between permeability and selectivity constitutes a fundamental aspect in the performance of these membranes, since the separation factor generally decreases with the increase in the permeability of the most permeable component. These properties of the polymeric membranes are governed by the differences of mobility and solubility of each permeant through the polymeric matrix and by the structure of this matrix, with the transport properties of gases through a membrane differing significantly between elastomeric and glassy materials. Although there are many studies published on gas separation processes, in Brazil there is still lack of investments related to the production of membranes and their use in processes. In this context, the goal of this study was to synthesize poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and cellulose triacetate (CTA) films, selective to carbon dioxide. The dense films synthesized from polymeric solutions were evaluated with respect to the transport properties of three pure gases (N_2 , CO_2 and CH_4). The solubility parameter (or sorption coefficient) of the gases in the polymeric films was determined using the pressure decay method, in a unit built as part of the present work specifically for this purpose. The gas permeability was assessed in a bench scale system and the morphology of the membranes was studied using Scanning Electron Microscopy. The results obtained showed that the choice of membrane support material is essential to obtain a thin and integral selective polymeric layer. PDMS membranes showed the best performance, with the ideal selectivity of pair CO_2/CH_4 up to 4.1 and values of permeability similar to those reported in the literature, while the CTA membranes did not present satisfactory values of permeate flux and gas selectivity under the conditions considered.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas.....	xvi
Lista de Símbolos	xvii
Introdução.....	1
Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica.....	7
2.1 Processos de Separação por Membranas	7
2.1.1 Tipos de Membranas	8
2.1.2 Mecanismo de transporte.....	9
2.2 Permeação de Gases	11
2.2.1 Sorção de gases em polímeros.....	16
2.2.2 Difusão de gases em polímeros - modelo de volume livre.....	19
2.3 Síntese de membranas poliméricas.....	20
2.3.1 Permeabilidade de uma membrana polimérica	21
2.3.2 Fenômeno de plastificação de membranas poliméricas	23
2.3.3 Produção das membranas – técnica da inversão de fases.....	24
2.4 Gás Natural	27
2.4.1 O gás natural, aplicações e mercado.....	27
2.4.2 Processo de purificação do gás natural.....	30
2.5 Separação da mistura binária CO ₂ /CH ₄	31
Materiais e Métodos	39
3.1 Materiais	39
3.1.1 Gases.....	39
3.1.2 Polímeros utilizados na síntese da camada seletiva	39
3.1.3 Membranas utilizadas como suporte da camada seletiva	41
3.2 Síntese de membranas planas	42
3.2.1 Preparo da solução polimérica de PDMS	43
3.2.2 Preparo da solução polimérica de TAC.....	43
3.2.3 Espalhamento das soluções poliméricas.....	43
3.3 Caracterização das membranas.....	45
3.3.1 Análise morfológica das membranas.....	45

3.3.2	Determinação da densidade dos filmes poliméricos utilizados nos testes de sorção.....	45
3.3.3	Determinação da solubilidade dos gases nos filmes poliméricos densos.....	46
3.3.4	Determinação da permeabilidade e seletividade ideal das membranas.....	50
Resultados e Discussão.....		53
4.1	Sistema de sorção de gases.....	53
4.1.1	Montagem da unidade	54
4.2	Testes preliminares para definição do suporte e condições de síntese.....	61
4.2.1	Escolha da camada suporte.....	61
4.2.2	Preparo das soluções poliméricas e espalhamento	64
4.3	Caracterização das membranas.....	67
4.3.1	Permeação de gases puros	67
4.3.2	Massa Específica das membranas.....	83
4.3.3	Solubilidade dos gases nas membranas.....	84
4.3.4	Difusividade – Fração de Volume Livre (FFV)	90
Conclusões e sugestões.....		91
5.1	Conclusões.....	91
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	93
Referências Bibliográficas.....		95
Apêndice A.....		101
Apêndice B		107
Apêndice C.....		111
Apêndice D.....		137

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas.	8
Figura 2.2 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de membrana.	9
Figura 2.3 – Mecanismos de separação de gases através de membranas porosas e densas.	10
Figura 2.4 – Representação esquemática dos estados de um material polimérico.	13
Figura 2.5 – Representação da variação da permeabilidade gasosa com a pressão em membranas poliméricas.	15
Figura 2.6 – Representação da isoterma de sorção para polímeros vítreos.	18
Figura 2.7 – Relação do limite superior para a separação CO ₂ /CH ₄ em membranas poliméricas.	22
Figura 2.8 – Técnicas de indução de separação de fases em sistemas poliméricos.	25
Figura 2.9 – Representação esquemática de três caminhos de precipitação que podem ocorrer em um sistema ternário hipotético (polímero/solvente/não solvente).	25
Figura 2.10 – Representação da técnica de inversão de fases.	27
Figura 2.11 – Reservas comprovadas de gás natural no final do ano de 2010.	28
Figura 2.12 – Consumo mundial de GN por região.	29
Figura 2.13 – Representação de tipos de arquitetura molecular das cadeias poliméricas.	31
Figura 3.1 – Extensor ou faca de espalhamento em aço inoxidável.	44
Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema para determinação da sorção de gases do tipo dupla célula.	47
Figura 3.3 – Representação esquemática da planta de bancada para permeação de gases.	51
Figura 4.1 – Fotografias da célula de amostra (V _B) e da célula de gás (V _C).	54
Figura 4.2 – Fotografia da câmara para amostra (V _B) do sistema de duplo volume.	56
Figura 4.3 – Fotografia da câmara para gás (V _A ') do sistema de duplo volume.	57
Figura 4.4 – Fotografia do compartimento com volume V _C do sistema de duplo volume.	57

Figura 4.5 – Fotografia do sistema de duplo volume montado.	58
Figura 4.6 – Fotografia do segundo sistema de duplo volume montado.	60
Figura 4.7 – Fotografia de uma membrana de OI com a camada de poliamida/polissulfona separada da camada de poliéster.	62
Figura 4.8 – Fotomicrografia da seção transversal do não tecido de poliéster utilizado como suporte.	63
Figura 4.9 – Fotomicrografia da superfície da membrana de UF de 50 kDa.	64
Figura 4.10 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de TAC sintetizada sobre o não tecido de poliéster seco.	65
Figura 4.11 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de TAC sintetizada sobre o não tecido de poliéster umedecido com água destilada.	66
Figura 4.12 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 2x020PDMS15/Pester.	68
Figura 4.13 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x020PDMS15/Pester.	69
Figura 4.14 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 2x005PDMS15/Pester.	70
Figura 4.15 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana 2x005PDMS15/Pester.	71
Figura 4.16 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x005PDMS15/Pester.	72
Figura 4.17 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 2x010TAC3/Pester.	73
Figura 4.18 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x010TAC3/Pester com 300x de aumento.	73
Figura 4.19 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x010TAC3/Pester com 5000x de aumento.	74
Figura 4.20 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x020PDMS15/UF.	76
Figura 4.21 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana 1x020PDMS15/UF.	77
Figura 4.22 – Efeito da pressão transmembrana na seletividade ideal aos pares de gases CO ₂ /CH ₄ e CO ₂ /N ₂ da membrana 1x020PDMS15/UF.	78
Figura 4.23 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x005PDMS15/UF.	79

Figura 4.24 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana 1x005PDMS15/UF.	80
Figura 4.25 – Efeito da pressão transmembrana na seletividade ideal aos pares de gases CO ₂ /CH ₄ e CO ₂ /N ₂ da membrana 1x005PDMS15/UF.	80
Figura 4.26 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x020TAC5/UF.	81
Figura 4.27 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x050TAC1/UF.	82
Figura 4.28 – Corrida experimental do teste de sorção da membrana de PDMS para o gás nitrogênio – pressão das câmaras de gás (p _{V_A}) e de amostra (p _{V_B}) em função do tempo. .	85
Figura 4.29 – Isotermas de sorção dos gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana de PDMS a 25 °C.	86
Figura 4.30 – Solubilidade dos gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ em função da pressão para a membrana de PDMS a 25 °C.	87
Figura 4.31 – Isotermas de sorção dos gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana de TAC a 25 °C. .	88
Figura 4.32 – Solubilidade dos gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ em função da pressão para a membrana de TAC a 25 °C.	89
Figura A.1 – Desenho projetado em Microsoft Visio 2007 da célula para armazenamento do gás (Célula C).....	103
Figura A.2 - Desenho projetado em Microsoft Visio 2007 da célula de sorção (Célula B)...	105
Figura C.1 - Corrida experimental de um dos testes de sorção na membrana de PDMS para o gás nitrogênio.....	113
Figura C.2 - Corrida experimental de um dos testes de sorção na membrana de PDMS para o gás dióxido de carbono.	115
Figura C.3 – Corrida experimental de um dos testes de sorção na membrana de PDMS para o gás metano.	117
Figura C.4 - Corrida experimental do teste de sorção na membrana de TAC para o gás nitrogênio.....	125
Figura C.5 - Corrida experimental do teste de sorção na membrana de TAC para o gás dióxido de carbono.	127

Figura C.6 - Corrida experimental do teste de sorção na membrana de TAC para o gás metano. 129

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificação para o gás natural comercializado no Brasil.....	30
Tabela 3.1 – Principais características do triacetato de celulose utilizado na síntese das membranas.....	40
Tabela 3.2 – Principais características do silicone e do catalisador utilizados na síntese das membranas.....	41
Tabela 4.1 – Volumes calculados a partir das dimensões internas dos componentes e conexões de ¼” NPT.....	55
Tabela 4.2 – Volumes calculados a partir das dimensões internas dos componentes e conexões de dupla anilha e tubo de 1/8”.....	59
Tabela 4.3 – Volumes do segundo sistema montado calculados pelos diferentes métodos.....	61
Tabela 4.4 – Nomenclatura adotada para as membranas sintetizadas e o seu significado.....	67
Tabela 4.5 – Massa específica em função da temperatura para as amostras testadas.....	83
Tabela 4.6 – Parâmetros das isotermas de sorção ajustados a partir da Lei de Henry para a membrana de PDMS.....	86
Tabela 4.7 – Parâmetros das isotermas de sorção ajustados a partir do modelo de dupla sorção para a membrana de TAC.....	88
Tabela 4.8 – Fração de volume livre dos filmes poliméricos obtido a partir do método de contribuição de grupos.....	90
Tabela B.1 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana 2x005PDMS15/Pester.....	109
Tabela B.2 - Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana 1x020PDMS15/UF.....	109
Tabela B.3 - Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N ₂ , CO ₂ e CH ₄ na membrana 1x005PDMS15/UF.....	109
Tabela C.1 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com nitrogênio para a membrana de PDMS.....	119

Tabela C.2 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com dióxido de carbono para a membrana de PDMS.....	121
Tabela C.3 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com metano para a membrana de PDMS.....	123
Tabela C.4 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com nitrogênio para a membrana de TAC.	131
Tabela C.5 – Parâmetros do modelo de Dupla-sorção calculados a partir dos dados da Tabela C.4.....	131
Tabela C.6 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com dióxido de carbono para a membrana de TAC.....	133
Tabela C.7 – Parâmetros do modelo de Dupla-sorção calculados a partir dos dados da Tabela C.6.....	133
Tabela C.8 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com metano para a membrana de TAC.	135
Tabela C.9 - Parâmetros do modelo de Dupla-sorção calculados a partir dos dados da Tabela C.8.....	135

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>AC</i>	Acetato de celulose
<i>ED</i>	Eletrodíálise
<i>FFV</i>	Fração de volume livre
<i>GN</i>	Gás Natural
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>MF</i>	Microfiltração
<i>OI</i>	Osmose Inversa
<i>PA</i>	Poliamida
<i>PAr</i>	Poliaramida
<i>PDMS</i>	Poli(dimetilsiloxano)
<i>PG</i>	Permeação de gases
<i>PI</i>	Poli-imida
<i>PSM</i>	Processos de Separação por Membranas
<i>PV</i>	Pervaporação
<i>PVDF</i>	Fluoreto de polivinilideno
<i>TAC</i>	Triacetato de celulose
<i>TFC</i>	<i>Thin Film Composite</i>
<i>UF</i>	Ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Atividade do gás ideal
α_{ij}	Seletividade da membrana com relação aos componentes i e j
b	Constante de afinidade (atm^{-1})
χ_{lp}	Parâmetro de interação Flory-Huggins
C_D	Concentração de Henry ($\text{cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm}^{-3}$)
C_H	Concentração de Langmuir ($\text{cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm}^{-3}$)
C_H'	Coefficiente de capacidade ($\text{cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{atm}^{-1}$)
D	Coefficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_0	Fator pré-exponencial ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
ΔH_{cond}	Entalpia de condensação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH_{mist}	Entalpia da mistura ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH_s	Entalpia da solução ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
D	Coefficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
E_D	Energia cinética para a difusão ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
f	Fugacidade do gás (atm)
ϕ_P	Fração volumétrica do polímero
J_i	Fluxo volumétrico do componente i ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
K_D	Constante da Lei de Henry ($\text{cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{atm}^{-1}$)
l	Espessura da membrana (cm)
n_{VA0}	Número de mols iniciais do gás na câmara de gás (mol)
n_{VA}	Número de mols finais do gás na câmara de gás (mol)
n_{VB0}	Número de mols iniciais do gás na câmara de amostra (mol)
n_{VB}	Número de mols finais do gás na câmara de amostra (mol)
P	Permeabilidade ($\text{cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cmHg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
p	Pressão parcial do gás em equilíbrio (atm)
p_1 e p_2	Pressão parcial nos lados da membrana (atm)
p_{VA0}	Pressão inicial na câmara de gás (atm)
p_{VA}	Pressão final na câmara de gás (atm)
p_{VB0}	Pressão inicial na câmara de amostra (atm)

p_{VB}	Pressão final na câmara de amostra (atm)
R	Constante universal dos gases ($\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
ρ	Massa específica do polímero ($\text{g} \cdot \text{cm}^3$)
ρ^*	Densidade molar do gás penetrante condensado ($\text{mol} \cdot \text{cm}^3$)
S_0	Fator pré-exponencial ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}$)
S	Coefficiente de sorção/solubilidade ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$)
T	Temperatura (K)
t	Tempo de coleta (s)
T_g	Temperatura de transição vítrea (K)
v	Volume específico do polímero
V	Volume de gás nas CNTP ($\text{cm}^3(\text{CNTP})$)
v_0	Volume ocupado pelo polímero
V_A	Volume da câmara de gás do sistema de sorção (cm^3)
V_A'	Volume da linha na câmara de gás (cm^3)
V_B	Volume da câmara de amostra (cm^3)
V_C	Volume da célula de gás (cm^3)
v_g	Volume específico observado de um polímero no estado vítreo (cm^3)
v_l	Volume específico hipotético de um polímero no estado elastomérico (cm^3)
V_p	Volume do polímero (cm^3)
v_w	Volume de van der Waals (cm^3)
x_A e x_B	Concentração dos componentes A e B no permeado
y_A e y_B	Concentração dos componentes A e B na alimentação
z_{VA0}	Fator de compressibilidade inicial do gás na câmara de gás
z_{VA}	Fator de compressibilidade final do gás na câmara de gás
z_{VB0}	Fator de compressibilidade inicial do gás na câmara de amostra
z_{VB}	Fator de compressibilidade final do gás na câmara de amostra

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os fenômenos com membranas são estudados há mais de um século, porém o desenvolvimento de processos de separação com membranas (PSM) e suas aplicações industriais são relativamente recentes. Até praticamente a metade do século XX, a permeação por membranas era apenas um estudo dentro da área de ciência dos materiais e não existiam aplicações industriais. Somente a partir de 1970 é que surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas na separação de compostos e que competem com as técnicas clássicas de separação como destilação, adsorção, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação e outras.

Grande contribuição à migração da escala laboratorial para a industrial foi dada por Loeb e Sourirajan, que desenvolveram a técnica de síntese hoje conhecida por inversão de fases. As membranas produzidas por esta técnica apresentaram fluxo e seletividade muito maiores que as até então estudadas, permitindo que os processos baseados em membranas tivessem maior viabilidade econômica. As aplicações industriais são divididas em seis subgrupos principais: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI), eletrodialise (ED), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG). Estes processos promovem a separação desde materiais particulados em suspensão até as menores moléculas como N_2 e O_2 , sendo, portanto, altamente competitivos com os processos convencionais de separação. Além da variedade de aplicações, os sistemas com membranas possuem uma série de vantagens como não envolverem mudanças de fase (com exceção da pervaporação), possibilidade de separação seletiva, simplicidade de operação, possibilidade de combinação com outros processos, serem sistemas compactos e fáceis para aumentar a escala de produção.

Entre os PSM, a separação de gases por membranas é ainda mais recente e encontra-se em fase de desenvolvimento. Apesar disso, já existem no mercado várias empresas que fornecem sistemas de separação de gases baseados em membranas para as mais diversas aplicações. Na separação de gases, uma mistura gasosa a uma elevada pressão é colocada em contato com a superfície da membrana que é seletivamente mais permeável a um determinado componente da mistura, tornando o permeado mais rico nessa espécie.

As principais aplicações dos PSM na separação de gases encontram-se no ramo petroquímico, sendo possível citar as seguintes áreas:

- separação de componentes do ar - na produção de nitrogênio, altamente utilizado nas operações que requerem gás inerte e na produção de ar enriquecido com oxigênio, utilizado para promover maior eficiência nos processos de combustão;
- recuperação de hidrogênio nas refinarias - possibilita o seu uso não apenas como combustível, mas de forma mais valiosa em operações de craqueamento;
- tratamento do gás natural (GN) - na remoção de outros gases e de impurezas, reduzindo os custos na compressão e utilização do gás além de agregar maior valor comercial.

A área de tratamento ou purificação do gás natural tem ganhado atenção nas pesquisas, uma vez que este combustível tem se apresentado como uma fonte energética promissora. A utilização do GN tem se mostrado cada vez mais competitiva em relação a outros combustíveis fósseis, pois além de sua combustão ser ambientalmente mais limpa, por ter menor geração de agentes poluidores ou resíduos da combustão, o GN promove redução expressiva de impactos ambientais também quando utilizado como matéria-prima na produção de petroquímicos, a chamada indústria gasoquímica.

De acordo com Baker e Lokhandwala (2008), mundialmente utiliza-se perto de 2,8 trilhões de metros cúbicos de GN anuais. Como todo esse gás requer tratamento antes de ser enviado para o consumo, o seu processamento torna-se o maior mercado industrial para os processos de separação de gases, sendo que os PSM ocupam apenas 5% desse mercado. A maior parte das aplicações relaciona-se à remoção do CO₂, uma vez que este componente reduz o poder calorífico do GN, é altamente corrosivo e congela a temperaturas relativamente

altas, podendo causar danos nas tubulações e bombas no caso de haver necessidade de liquefazer o gás natural.

Até a introdução dos processos com membranas, a tecnologia padrão empregada na separação do dióxido de carbono era a absorção com aminas, que continua sendo utilizada e é preferencial quando as concentrações de CO₂ são muito baixas e/ou os fluxos muito elevados. Os sistemas baseados em membranas são geralmente preferidos para correntes de alta concentração de dióxido de carbono e exploração do tipo *offshore*, uma vez que a limitação por espaço é inevitável. A combinação dos processos com membranas para a remoção da maior parte do CO₂ com a absorção com aminas para a purificação final oferece a alternativa de melhor custo-benefício para ambos os processos. No entanto, ainda é pouco utilizada devido aos investimentos iniciais necessários, por constituir uma planta com dois processos de separação (KOHL; NIELSEN, 1997; BAKER, 2002; BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

Os primeiros sistemas baseados em membranas para a separação do dióxido de carbono do gás natural foram introduzidos no mercado na metade de 1980 e utilizavam membranas poliméricas anisotrópicas de acetato de celulose (AC). Em condições usuais de operação, a seletividade CO₂/CH₄ dessas membranas é em torno de 12; esse valor é menor do que os valores reportados para a seletividade ideal, ou seja, a seletividade calculada quando os experimentos são realizados com gases puros. Esse efeito de diminuição da seletividade CO₂/CH₄ quando em mistura de gases ocorre por causa do fenômeno conhecido como plastificação, provocado pelo CO₂ principalmente nas membranas poliméricas vítreas, uma vez que a sua alta concentração reduz a interação entre os segmentos adjacentes das cadeias poliméricas e leva ao aumento na permeabilidade dos gases. Novas membranas com materiais poliméricos como a poliaramida (PAr) da Dupont, a poliimida (PI) da Air Liquide e os perfluoropolímeros da ABB/MTR têm sido apresentadas e são de grande interesse por apresentarem seletividade de 20 a 25 (BAKER, 2002; BAKER; LOKHANDWALA, 2008). Entretanto, é bem conhecido que o dióxido de carbono em altas pressões (concentração) provoca a plastificação da maioria dos materiais vítreos e são vários os estudos que buscam melhorar as características das membranas com o objetivo de diminuir ou extinguir os seus efeitos (BOS *et al.*, 1998; WONG; ISMAIL, 2000; KROL; BOERRIGTER; KOOPS, 2001; ISMAIL; LORNA, 2002; 2003; KANEHASHI *et al.*, 2007; DONG; LI; CHEN, 2011).

A seleção de um material polimérico para aplicação em PG é baseada invariavelmente nas suas características intrínsecas de permeabilidade e seletividade aos gases de um

determinado processo. Assim que é feita a escolha, o polímero é transformado em membranas planas espirais ou de fibras ocas, que possuem elevada densidade de empacotamento (área superficial de membrana por volume de módulo) e são dispostas em módulos para serem utilizados nos sistemas industriais. A maioria das membranas utilizadas na separação de gases possui camada seletiva densa polimérica obtida através da técnica de inversão de fases, na qual uma solução polimérica passa do estado líquido para o sólido de maneira controlada.

Recentemente, muitos estudos têm avaliado as propriedades de permeação de gases puros ou de misturas binárias em membranas poliméricas de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), sendo que ele tem sido o polímero elastomérico mais utilizado em membranas para a separação de vapores condensáveis de gases mais leves ou permanentes como o nitrogênio e para recuperação de hidrocarbonetos pesados da corrente de gás natural na indústria petroquímica (BAKER, 2002; LI *et al.*, 2004). Polímeros elastoméricos como o PDMS apresentam matriz polimérica com elevada mobilidade sendo que o processo de solubilização do gás na matriz se sobrepõe ao processo de difusão. Neste caso, a permeação do CO₂ sobre o CH₄ é favorecida devido a sua maior condensabilidade. A permeabilidade do dióxido de carbono e do metano em polímeros elastoméricos é geralmente três ordens de grandeza maior que a observada em polímeros vítreos comuns, porém isso ocorre em detrimento da seletividade, que para os polímeros vítreos é maior (BAKER, 2004). Polímeros vítreos, como o triacetato de celulose (TAC) apresentam matriz polimérica com mobilidade restrita e neles a permeabilidade é governada pela difusão. Neste caso, a permeação preferencial do CO₂ sobre o CH₄ é devido ao seu menor tamanho molecular. A dificuldade em dissolver o TAC com relação a outros derivados do acetato de celulose faz com que ele seja pouco utilizado na síntese de membranas, mas ele possui relativa importância na confecção de membranas de microfiltração, eletroforese e osmose inversa, uma vez que sua maior quantidade de grupos acetil promove aumento na permeseletividade (KESTING, 1985).

Existem muitos trabalhos publicados na área de separação de gases com membranas e o objetivo principal dos autores é a obtenção de membranas com elevadas permeabilidades e seletividades, mas que sejam também resistentes às condições aplicadas nos processos industriais. Entretanto, a pesquisa no Brasil ainda é incipiente e carece de investimentos no que diz respeito à produção de membranas e seu uso nos processos de separação de gases. Deste modo, abordar um tema de difícil compreensão tanto relativo aos fenômenos

envolvidos na síntese das membranas, como aos envolvidos particularmente na separação de gases apresenta importância no cenário atual.

A realização deste estudo é pioneira no Laboratório de Processos de Separação com Membranas do Departamento de Engenharia Química da UFRGS e tem a finalidade de “abrir as portas” para um tema com elevada relevância nas áreas dos processos de separação por membranas e de energias, permitindo que outros estudos sejam elaborados e conduzidos. O objetivo principal do trabalho foi observar o comportamento de membranas poliméricas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose quanto à passagem dos gases N_2 , CH_4 e CO_2 . Para isto, membranas sintetizadas no laboratório a partir do espalhamento de soluções poliméricas foram estudadas em unidades de bancada com os gases propostos, determinando-se suas características de permeabilidade e seletividade.

Especificamente, foram objetivos deste trabalho:

- preparação dos sistemas e equipamentos necessários para a realização dos experimentos, com a compra dos cilindros e instalação das linhas de gases no laboratório;
- escolha de dois polímeros com seletividade ao par de gases CO_2/CH_4 ;
- síntese das membranas poliméricas de acordo com a técnica de inversão de fases;
- construção de uma unidade para a determinação do coeficiente de sorção dos gases nas membranas sintetizadas;
- avaliação da morfologia das membranas sintetizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- avaliação da permeabilidade das membranas aos gases N_2 , CO_2 e CH_4 na unidade de bancada já existente no laboratório;
- avaliação da solubilidade dos gases nas membranas com a unidade de bancada construída;
- avaliação dos possíveis problemas e melhorias que possam ser efetuados nos próximos estudos.

O trabalho é estruturado praticamente em ordem cronológica. O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica que são necessários para dar base ao desenvolvimento do estudo. O capítulo inicia descrevendo brevemente os processos de separação por membranas, mostrando os tipos de membranas existentes e os mecanismos de transporte associados a elas. A seguir, o processo de separação de gases com membranas é descrito, expondo as duas principais propriedades de transporte através das membranas: a solubilidade e a difusividade. A síntese de membranas também é abordada neste capítulo, apresentando a técnica de inversão de fases. Em seguida, o tópico gás natural apresenta algumas informações a respeito do uso deste combustível e, por fim, uma breve revisão de trabalhos publicados com relação à separação da mistura binária CO_2/CH_4 é apresentada para demonstrar a utilização de diferentes materiais poliméricos para aplicações semelhantes.

O Capítulo 3 descreve os materiais e a metodologia empregada neste trabalho, incluindo os gases, os polímeros e os procedimentos de síntese e caracterização das membranas. Ainda, evidencia-se a montagem da unidade para a determinação da solubilidade dos gases nas membranas, incluindo o projeto e cálculos pertinentes.

O Capítulo 4 apresenta os resultados relacionados à montagem da unidade de sorção, os obtidos nos testes preliminares de escolha do suporte para a membrana sintetizada e sobre alguns procedimentos importantes no preparo da solução polimérica e espalhamento. Apresentam-se também os resultados obtidos com a caracterização das membranas sintetizadas.

Por fim, o Capítulo 5 exhibe as conclusões atingidas com o desenvolvimento do trabalho e as sugestões para os trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos dos temas abordados neste estudo e uma revisão bibliográfica com trabalhos publicados na área de síntese de membranas poliméricas e seu uso na separação dos gases CO₂ e CH₄. Uma breve conceituação dos processos de separação por membranas é apresentada na Seção 2.1 e o processo de separação de gases, principal tema do trabalho, é enfatizado na Seção 2.2. O processo de síntese de membranas poliméricas para a separação de gases, igualmente tema do estudo, é apresentado na Seção 2.3, que mostra os critérios básicos para a escolha de um material polimérico e a técnica empregada para a fabricação.

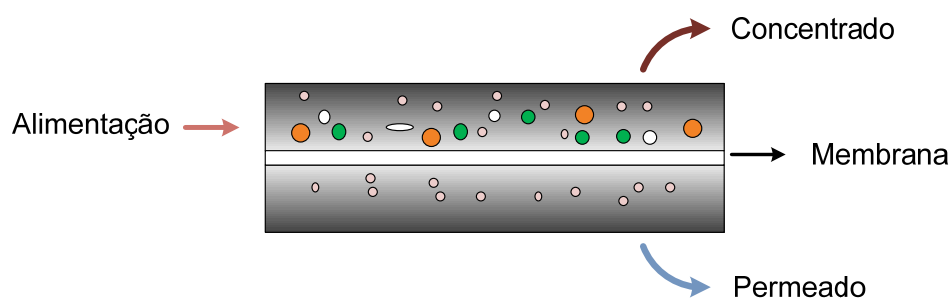
O capítulo aborda também o tema gás natural na Seção 2.4, explorando suas características, aplicações, mercado e o processo de purificação que geralmente é promovido a fim de se obter as especificações desejadas. Nesta seção, destaca-se o processo de purificação através das membranas poliméricas, tema de abertura para a Seção 2.5 que apresenta alguns trabalhos publicados sobre a separação da mistura binária CO₂/CH₄ através de membranas poliméricas.

2.1 Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) caracterizam uma série de técnicas ou processos utilizados na separação de elementos de uma corrente de alimentação através de uma membrana semipermeável que atua como uma barreira física.

De modo geral, uma membrana é uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Como pode ser visto na Figura 2.1, a fração da corrente de alimentação que permeia a membrana é denominada de permeado e a fração retida, de concentrado.

Figura 2.1 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas.

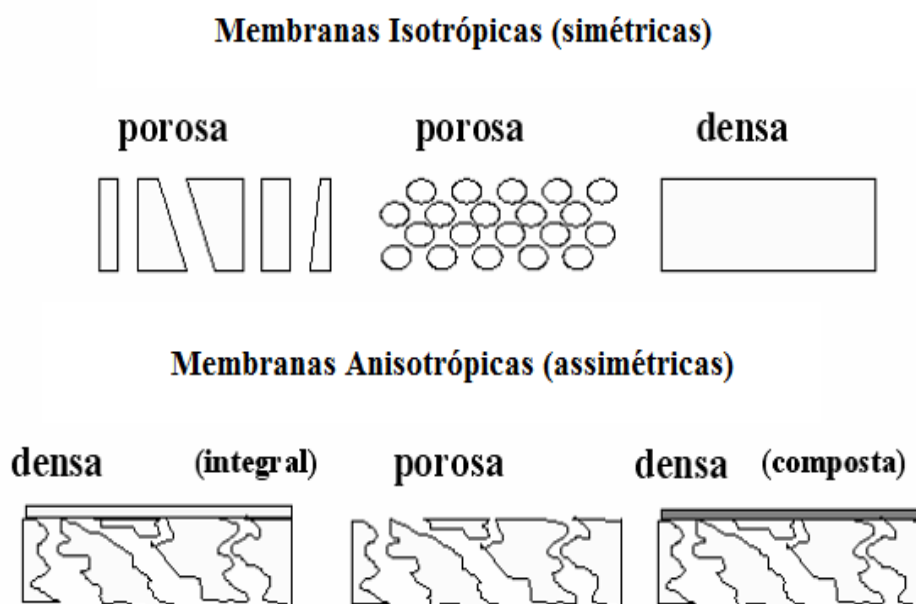


Adaptado de Peisino (2009).

2.1.1 Tipos de Membranas

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes morfologias, podendo ser divididas em duas categorias conforme pode ser visto na Figura 2.2: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é denominada porosa quando o transporte através da mesma ocorre devido à diferença de tamanhos entre as substâncias e os poros da membrana. Além disso, ambas as categorias podem ser consideradas simétricas ou assimétricas. Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, enquanto que as assimétricas apresentam variação na morfologia ao longo da seção transversal, apresentando uma camada mais fina chamada de pele que ainda pode ser suportada em uma estrutura porosa. Se ambas as estruturas são constituídas de um único material são chamadas de integrais, caso contrário, são chamadas de compostas.

Figura 2.2 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de membrana.



Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006).

Quanto à sua construção, as membranas são dispostas em módulos e podem ser fabricadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Os módulos planos podem ser do tipo em espiral ou placa/quadro e os módulos cilíndricos podem ser capilares, com fibras ocas ou tubulares.

2.1.2 Mecanismo de transporte

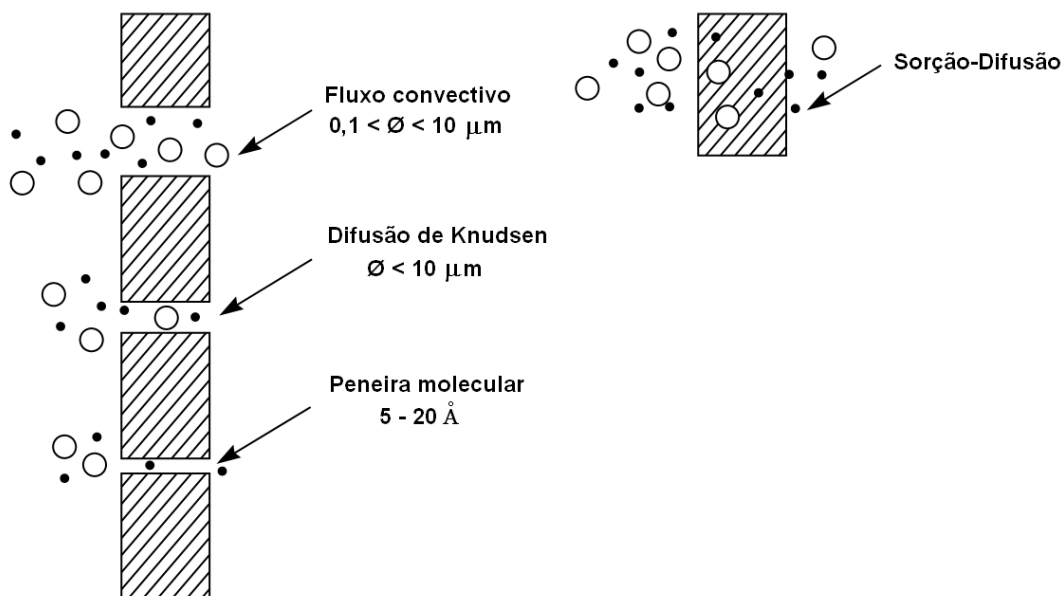
Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Na sua grande maioria, os processos de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de pressão ou de concentração (pressão parcial). Ainda, duas características ditam o desempenho do processo: a permeabilidade, que determina o fluxo de um componente específico através da membrana e a seletividade, que é a preferência da membrana em permitir a passagem de um componente em relação a outro (SCHOLES; KENTISH; STEVENS, 2008).

O transporte através das membranas é determinado pela força motriz (pressão e/ou gradiente de concentração) agindo sobre os componentes individuais devido a sua mobilidade e concentração na interface com a membrana. De acordo com Mulder (1996) citado por Sridhar, Smitha e Aminabhavi (2007), a mobilidade é determinada pelo tamanho molecular do penetrante e a estrutura física do material na interface, enquanto que a concentração do

penetrante na interface da membrana é principalmente determinada pela afinidade química entre o penetrante e a membrana.

Nos processos, tanto membranas porosas como densas podem ser utilizadas, sendo que o mecanismo de transporte pode ser de quatro tipos, como se pode verificar na Figura 2.3. Nas membranas porosas, se o tamanho dos poros for relativamente grande (entre 0,1 e 10 μm), o transporte ocorre preferencialmente de forma convectiva. Se os poros forem menores que 0,1 μm , então o diâmetro do poro possui o mesmo tamanho ou é menor que o caminho livre médio das moléculas e tem-se a Difusão de Knudsen. Finalmente, se os poros forem extremamente pequenos, da ordem de 5-20 Å , o sistema atua como uma peneira molecular. Para membranas densas, o modelo mais simples utilizado para explicar a permeação dos componentes através das membranas é o modelo da sorção-difusão. Nesse modelo assume-se que a espécie permeante no lado de alta pressão da membrana se dissolve no polímero e difunde, tendo o gradiente de concentração como força motriz, para o lado de menor pressão parcial, onde é desorvida. Os permeantes são separados por causa das diferenças das solubilidades dos componentes no material da membrana e as diferenças nas taxas de difusão através da membrana (BAKER, 2004; JAVAID, 2005; SCHOLLES; KENTISH; STEVENS, 2008).

Figura 2.3 – Mecanismos de separação de gases através de membranas porosas e densas.



Adaptado de Baker (2004).

2.2 Permeação de Gases

A permeação de gases é um processo ainda em fase de desenvolvimento e a obtenção de membranas com maiores seletividades e fluxos permite a substituição dos processos convencionais por processos que utilizam membranas na separação de gases. As técnicas convencionais utilizam uma grande quantidade de energia nas separações, enquanto que a permeação por membranas pode fornecer um aumento na eficiência do processo, além de possuir alta flexibilidade das unidades, equipamentos compactos e ainda a possibilidade de mudança do tipo de membrana sem troca do equipamento.

Baker, em 2001, reportou que as vendas com equipamentos de separação de gases era um negócio de 150 milhões de dólares ao ano, sendo que 90% desse negócio eram voltados para a separação de gases não condensáveis como nitrogênio do ar, dióxido de carbono do gás natural, assim como remoção de hidrogênio do nitrogênio, argônio ou metano (BAKER, 2002). Em 2008, a taxa de crescimento anual nas vendas de todos os produtos com membranas foi estimada estar entre 12 e 15%, sendo que o mercado voltado para a separação de gases gerou um negócio de 455 milhões de dólares ao ano, totalizando 24% do mercado de membranas (BAKER; LOKHANDWALA, 2008; LI *et al.*, 2008). As principais razões para o rápido crescimento do mercado de membranas e das vendas incluem a demanda pelo consumidor por produtos de maior qualidade, maiores restrições ambientais, redução dos recursos naturais e a necessidade de um ambiente e economias sustentáveis (LI *et al.*, 2008).

Na aplicação industrial, a separação de gases é baseada principalmente em membranas poliméricas densas e a força motriz do processo é o gradiente de potencial químico, expresso em termos da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e permeado. Desse modo, a permeação de um componente i através da matriz polimérica pode ser dada pela expressão derivada da Lei de Fick e admitindo uma relação linear entre a concentração no polímero e a pressão na fase vapor:

$$J_i = \frac{DS(p_2 - p_1)}{l} \quad (2.1)$$

onde J_i é o fluxo do componente i ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D e S representam os coeficientes de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e sorção ($\text{cm}^{-3}(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$) do componente na matriz polimérica, p_2 e p_1 são as pressões parciais de i nos lados da membrana (atm) e l é a espessura da membrana (cm). Para misturas não ideais de gases, geralmente as pressões da Equação 2.1 são substituídas

pelas fugacidades devido ao comportamento não linear da mistura. Ainda, para vapores orgânicos, costuma-se utilizar a diferença de atividade termodinâmica do vapor através da membrana para expressar a diferença de pressão (GHOSAL; FREEMAN, 1994; WIND; PAUL; KOROS, 2004).

O produto $D_i S_i$ pode ser interpretado como a permeabilidade P de um componente em um determinado polímero, ou seja, é o resultado das etapas de sorção, difusão e desorção através da membrana. A permeabilidade de membranas densas é geralmente expressa em Barrer:

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

Em estruturas assimétricas, a permeabilidade por unidade de espessura, ou permeância, é mais utilizada para caracterizar o fluxo através da membrana. Nesse caso, a unidade utilizada é o GPU:

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

A razão entre os valores de permeabilidade obtidos para dois gases i e j puros fornece a seletividade ideal da membrana ou permeseletividade, sendo representada por:

$$\alpha_{ij} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \cdot \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \quad (2.2)$$

O coeficiente de difusão D_i representa a mobilidade individual das moléculas do gás no material da membrana e, portanto, a razão D_i/D_j indica a seletividade devido à mobilidade dos penetrantes na matriz polimérica, refletindo os diferentes tamanhos das moléculas. O coeficiente de sorção S_i representa o número de moléculas dissolvidas no material, e então, a razão S_i/S_j indica a seletividade relativa à solubilidade dos permeantes no material polimérico, refletindo a condensabilidade relativa dos dois gases. Em todos os materiais poliméricos o coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho da molécula, pois moléculas grandes interagem com mais segmentos da cadeia polimérica do que as pequenas. Desse modo, a seletividade devido à mobilidade favorece a passagem das moléculas menores (BAKER, 2004).

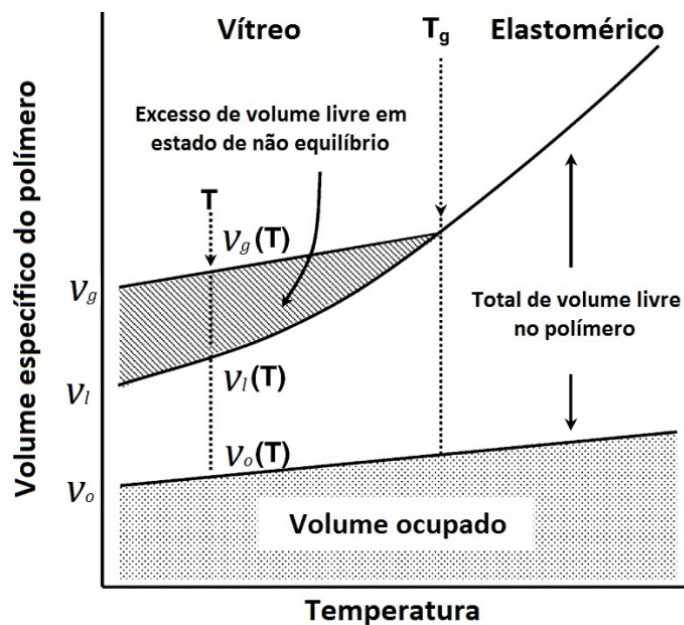
No caso da separação de misturas binárias contendo um gás A e outro B, define-se a seletividade como sendo o aumento da relação entre as concentrações dos componentes (GHOSAL; FREEMAN, 1994):

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2.3)$$

onde x_A e x_B são as concentrações dos componentes na alimentação e y_A e y_B as concentrações dos componentes no permeado.

Ao relacionar os coeficientes de difusão e de sorção de um gás com determinado polímero deve-se considerar o estado no qual ele se encontra na temperatura ambiente, uma vez que os materiais poliméricos podem ser vítreos ou elastoméricos, conforme se pode verificar na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Representação esquemática dos estados de um material polimérico.



Legenda: v_g é o volume específico observado de um polímero no estado vítreo, v_l é o volume específico hipotético de um polímero no estado elastomérico e v_o é o ocupado pelo polímero.

Adaptado de Scholes, Kentish e Stevens (2008).

Abaixo da temperatura de transição vítrea, o material apresenta excesso de volumes livres na matriz e as suas cadeias poliméricas apresentam mobilidade restrita e tempos de relaxação longos, podendo-se considerar em estado de não equilíbrio. Nesse caso, o processo de difusão governa a permeabilidade. Por outro lado, acima da temperatura de transição

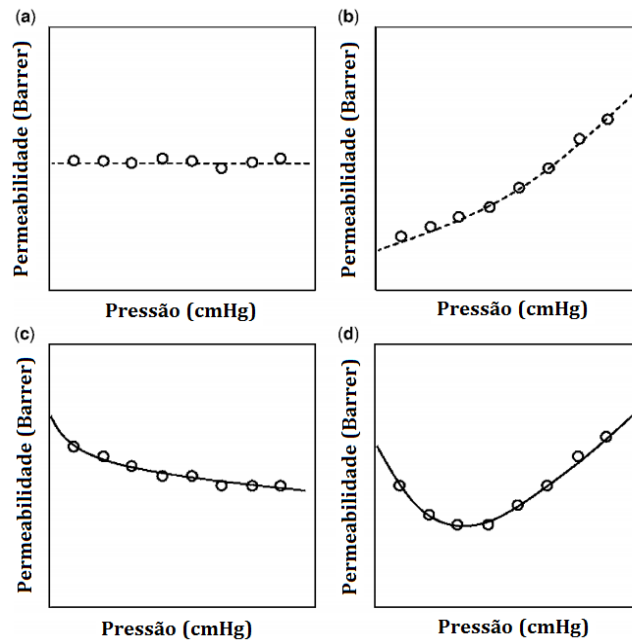
vítrea, os segmentos da cadeia polimérica apresentam maior mobilidade segmental e tempos de relaxação mais curtos, atingindo mais rapidamente um novo estado de equilíbrio. Para estes materiais, o processo de solubilização do gás na matriz polimérica se sobrepõe ao processo de difusão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Diversos autores propõem que a fração de volume livre aumenta quando a cadeia polimérica é rígida (*rod-like polymers*) ou quando há presença de grupos volumosos e apolares na cadeia. A rigidez de cadeia pode ser atribuída a efeitos de exclusão espacial ou a movimentos limitados de rotação dos segmentos poliméricos. Entretanto, a seletividade aumenta com a redução no espaço disponível entre as cadeias o que pode ser obtido com o aumento das interações inter e intramoleculares pela presença de grupos polares. Para combinar alta seletividade e alta permeabilidade é necessária, então, uma fração de volume livre elevada, mas com pequenos espaços entre as cadeias poliméricas. Cabe salientar que os efeitos que levam ao aumento da seletividade podem causar a diminuição da permeabilidade e vice-versa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Segundo Koros e Chern (1987), citados por Li *et al.* (2008), a permeabilidade de um gás através de um material polimérico apresenta tipicamente quatro padrões, ilustrados na Figura 2.5:

- (a) linear, com inclinação próxima a zero, que representa o caso ideal, no qual a solubilidade e a difusividade são independentes da pressão;
- (b) aumento linear da permeabilidade com o aumento da pressão, que geralmente descreve a permeabilidade de vapores orgânicos em polímeros elastoméricos;
- (c) decréscimo da permeabilidade com o aumento da pressão, tipicamente observado para gases altamente solúveis como o CO₂ em polímeros vítreos;
- (d) côncavo para cima, que descreve o efeito típico de um agente plastificante em membranas vítreas, fenômeno abordado mais adiante.

Figura 2.5 – Representação da variação da permeabilidade gasosa com a pressão em membranas poliméricas.



Adaptado de Li *et al.* (2008).

São vários os fatores que influenciam o processo de permeação de gases através das membranas e que afetam a permeabilidade e a seletividade. Os principais são (GHOSAL; FREEMAN, 1994):

- parâmetros operacionais - pressão, composição, temperatura e concentração da alimentação e pressão do permeado;
- características do polímero - mobilidade das cadeias poliméricas, fração de volume livre disponível, cristalinidade, entrelaçamento das cadeias poliméricas, histórico do processamento do polímero e massa molar;
- características do permeante - condensabilidade dos gases, tamanho, forma e polaridade das moléculas;

Neste trabalho, será avaliada a influência da pressão de alimentação sobre a permeabilidade, mantendo-se constantes a temperatura, a composição da alimentação e a pressão do permeado. Dois tipos de polímeros, um elastomérico e um vítreo, e três gases permeantes diferentes serão utilizados na forma pura.

2.2.1 Sorção de gases em polímeros

A sorção é o processo que envolve os fenômenos de absorção e de adsorção. Quando estes dois fenômenos ocorrem simultaneamente e torna-se difícil determinar qual é o dominante, utiliza-se o termo geral *sorção* (SILVA, 2002).

A solubilidade de um gás em determinado polímero depende da proximidade de sua temperatura crítica em relação à temperatura de operação, assim como da mobilidade das cadeias poliméricas. Ao elevar a temperatura ocorre um aumento da mobilidade segmental das cadeias poliméricas facilitando a solubilização, enquanto que o gás se torna ao mesmo tempo menos condensável, ou seja, menos permeável (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A dependência da sorção ou coeficiente de solubilidade com a temperatura geralmente segue a relação de Arrhenius:

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT) \quad (2.4)$$

onde S_0 é uma constante, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases e ΔH_S é a entalpia da solução, que pode ser relacionada com a entalpia de mistura (ΔH_{mist}) e a entalpia de condensação (ΔH_{cond}):

$$\Delta H_S = \Delta H_{mist} + \Delta H_{cond} \quad (2.5)$$

Para gases de baixa massa molar, supercríticos ou permanentes, como o H_2 e o He, o calor de condensação é muito pequeno, e então o processo é governado pela entalpia de mistura, que é positiva. Nesse caso, a solubilidade do penetrante aumenta com o aumento da temperatura. Para gases mais condensáveis e vapores, ΔH_S é negativo, pois o calor de condensação é negativo e excede o calor de mistura. Consequentemente, um aumento de temperatura provoca a diminuição do coeficiente de solubilidade. A relação entre a concentração de equilíbrio do gás no polímero e a pressão parcial na fase gasosa é obtida através de isotermas de sorção, que apresentam comportamentos diferentes para polímeros vítreos e elastoméricos.

Em polímeros elastoméricos, ou quando a concentração de gás no polímero é muito pequena, as moléculas de gás estão dissolvidas na porção de volumes livres em equilíbrio na matriz e então as isotermas de sorção seguem a Lei de Henry,

$$C_D = K_D p \quad (2.6)$$

onde C_D é a concentração de gás na matriz polimérica, que é diretamente proporcional à sua pressão parcial, p , ou fugacidade, f , e K_D é a constante de Henry, ou ainda, coeficiente de sorção ou solubilidade.

Em concentrações mais altas ou para sistemas polímero/solvente fortemente dependentes da concentração (como vapores orgânicos em polímeros elastoméricos), a isoterma pode ser representada por uma equação de estado, como a descrita por Flory-Huggins:

$$\ln(a) = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{1p} \phi_p^2 \quad (2.7)$$

onde a é a atividade do gás penetrante, que é igual a p/p_0 para gases ideais, p é a pressão do gás penetrante em contato com o polímero, p_0 é a pressão de saturação, ϕ_p é a fração volumétrica de polímero e χ_{1p} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins do par polímero/penetrante (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em polímeros vítreos, o mecanismo mais utilizado para descrever o transporte é o modelo de dupla-sorção, o qual assume 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 (volume livre disponível). A concentração é então expressa em termos da Lei de Henry. Na segunda região, caracterizada pela baixa mobilidade segmental das cadeias poliméricas, as moléculas do gás são dissolvidas nos microvazios (volume livre em excesso). A sorção é descrita pela isoterma de Langmuir admitindo-se que os microvazios presentes na estrutura polimérica se comportam como sítios de adsorção:

$$C_H = \frac{C'_H b p}{(1 + b p)} \quad (2.8)$$

onde C_H é a concentração do gás nos microvazios, C'_H é o coeficiente de capacidade ou concentração de saturação das microcavidades e b é a constante de afinidade entre o gás e o

polímero. O coeficiente de capacidade está relacionado com o volume em estado de não equilíbrio no polímero, ou seja, a concentração de saturação do gás nos microvazios:

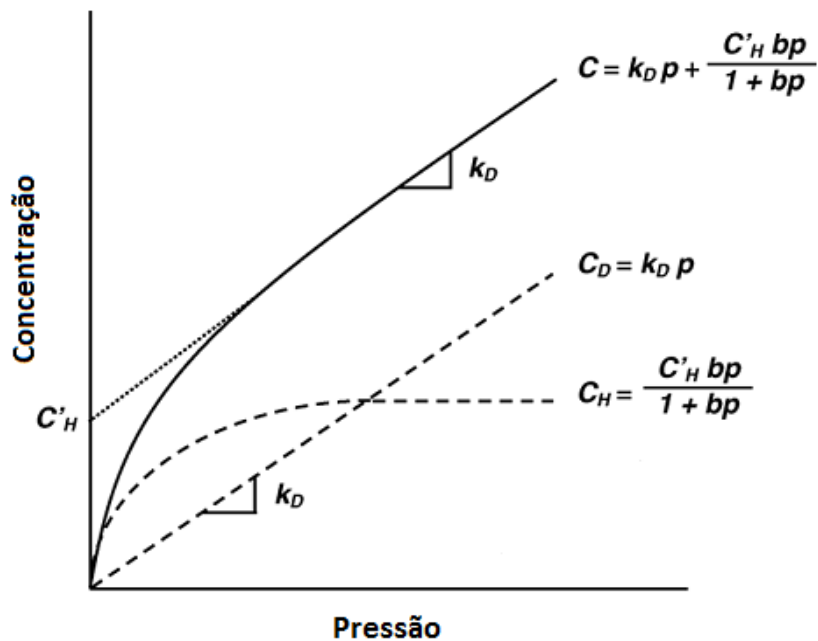
$$C'_H = \left(\frac{v_g - v_l}{v_g} \right) \rho^* \quad (2.9)$$

onde ρ^* é a densidade molar do gás penetrante condensado, v_g é o volume específico observado de um polímero no estado vítreo e v_l é o volume específico hipotético de um polímero no estado elastomérico.

Desse modo, o modelo da dupla sorção, de acordo com a Figura 2.6 é representado pela soma das concentrações nas duas regiões:

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

Figura 2.6 – Representação da isoterma de sorção para polímeros vítreos.



Adaptado de Kanehashi e Nagai (2005).

As técnicas que são geralmente empregadas para a medição da sorção de gases em polímeros correspondem ao método gravimétrico e a técnica do decaimento de pressão. Somente a segunda técnica será descrita neste trabalho, pois foi a utilizada nos experimentos.

Técnica do decaimento da pressão

A técnica do decaimento de pressão consiste na determinação da quantidade de gás dissolvida em uma amostra de polímero a partir da diferença entre a quantidade de gás inicialmente em contato com o polímero e o gás remanescente após o equilíbrio.

O equipamento mais utilizado nas determinações corresponde a um sistema com dois volumes, um para a amostra e outro para armazenar gás (KOROS; PAUL, 1976; LÓPEZ-GONZÁLEZ; COMPAÑ; RIANDE, 2007; JHA; WAY, 2008), porém também são encontrados com apenas um (SADRZADEH; SHAHIDI; MOHAMMADI, 2009) ou com três volumes (SATO *et al.*, 1996).

O experimento é conduzido isolando-se uma amostra do polímero em uma câmara fechada à alta pressão. Enquanto o polímero absorve o gás, a queda de pressão no vaso é monitorada como função do tempo. Uma equação de estado é utilizada para converter a pressão em massa adquirida pela amostra e a solubilidade é obtida a partir da quantidade total de gás absorvida (DAVIS *et al.*, 2004). O equipamento e as equações utilizadas serão detalhados no Capítulo 3 (Materiais e Métodos).

2.2.2 Difusão de gases em polímeros - modelo de volume livre

A difusividade é um parâmetro cinético, que depende do tamanho das moléculas permeantes assim como do estado do material polimérico. A difusão de gases em polímeros elastoméricos geralmente obedece a Lei de Fick, uma vez que a mobilidade das cadeias poliméricas leva a um maior coeficiente de difusão. Porém, a seletividade devido à difusividade é menor, justamente porque essa movimentação permite que moléculas menores passem mais facilmente pela matriz. Em polímeros vítreos a mobilidade é restrita, e então o coeficiente de difusão é baixo. Os coeficientes de difusão em materiais vítreos diminuem muito mais rapidamente com o aumento do tamanho do permeante do que os materiais elastoméricos, uma vez que as moléculas maiores interagem mais com a matriz polimérica e nesse caso, a seletividade devido à difusão é maior (BAKER, 2004).

A difusão também é influenciada pela temperatura, pois se altera a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é geralmente representada pela relação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (2.11)$$

onde T é a temperatura, R é a constante dos gases e E_D é a energia de ativação para a difusão, que está relacionada com a energia requerida para o permeante vencer as forças coesivas e atravessar a matriz polimérica (JAVAID, 2005; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O efeito da temperatura na permeabilidade é mais complexo, geralmente segue o mesmo efeito provocado no coeficiente de difusão, ou seja, uma redução na temperatura diminui a permeabilidade. Entretanto, dependendo da temperatura crítica do gás, o aumento na solubilidade pode superar a redução na mobilidade segmental, ocasionando um aumento na permeabilidade.

Entre os modelos existentes para a descrição da difusão de gases em polímeros, o modelo de volume livre é um dos mais usados, pela sua simplicidade e pela capacidade de levar em conta a influência de características estruturais do polímero sobre o processo difusivo. O modelo considera que a difusão do penetrante na matriz depende fortemente da distribuição de volume livre do polímero, propondo que o gás move-se através de um mecanismo caracterizado por uma barreira energética, onde as moléculas movem-se dentro de um volume livre até obterem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e saltar ao outro volume livre. Essa barreira de energia é considerada dependente da rigidez da matriz polimérica, do tamanho da molécula e do grau de interconectividade dos volumes livres (YAMPOLSKII; FREEMAN, 2010).

A fração de volume livre (FFV) disponível para a difusão pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$FFV = \frac{v-v_0}{v} \quad (2.12)$$

onde v é o volume específico total do polímero obtido através de medidas de densidade ($v = \rho/M$, onde M é a massa molar do monômero) e v_0 é o volume específico mínimo que poderia ser ocupado pelo polímero, considerando a molécula como totalmente empacotada. Nesta condição o volume específico seria dado pela soma dos volumes dos segmentos que compõe a molécula. Desta forma, v_0 pode ser estimado através de um método de contribuição de grupos, como o proposto por Bondi (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; YAMPOLSKII; PINNAU; FREEMAN, 2006), ou pelo método de van Krevelen (YAMPOLSKII; PINNAU; FREEMAN, 2006; KANEHASHI *et al.*, 2007), no qual v_0 é

calculado a partir do volume de van der Waals (v_w), como sendo igual a $1,3 v_w$. Os cálculos feitos no presente trabalho foram baseados nesta última expressão.

2.3 Síntese de membranas poliméricas

A escolha de um material a ser utilizado na fabricação de uma membrana para determinada aplicação é desafiadora e deve ser criteriosa. A primeira opção é geralmente baseada nos fluxos e seletividades favoráveis para a separação de uma mistura gasosa. O desempenho da membrana deve então ser avaliado com relação às condições de operação, resistência mecânica e durabilidade da membrana. Finalmente, a eficiência de separação é equilibrada de acordo com os custos envolvidos em cada caso (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2008).

Atualmente, o mercado fornece uma grande variedade de polímeros, o que permite uma vasta aplicação na síntese de membranas para os processos de separação de gases e principalmente, a sua seleção para cada situação particular. Os polímeros oferecem propriedades como baixo custo, boa permeabilidade, estabilidade mecânica e fácil processabilidade, característicos para a separação de gases (LIU; TANG, 2010).

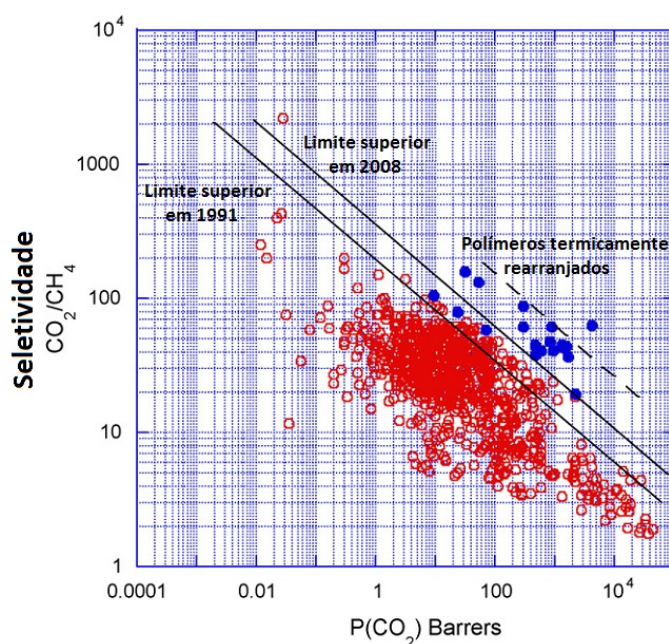
Segundo Sridhar, Smitha e Aminabhavi (2007), os principais critérios na seleção de uma membrana polimérica para separação de gases são baseados na resistência química e mecânica e na capacidade de sorção, porém os fatores chave, detalhados mais adiante, são: permeseletividade intrínseca à membrana, habilidade do polímero em resistir ao fenômeno de plastificação e a facilidade do polímero em ser processado em uma membrana de morfologia assimétrica/densa.

2.3.1 Permeseletividade de uma membrana polimérica

É bem conhecido que existe uma relação inversa entre os parâmetros de separação seletividade e permeabilidade das membranas poliméricas, ou seja, o fator de separação geralmente diminui com o aumento da permeabilidade do componente mais permeável (ROBESON, 2001; SRIDHAR; SMITHA; AMINABHAVI, 2007; SCHOLLES; KENTISH; STEVENS, 2008). Segundo Robeson (2008), ao relacionar o *log* do fator de separação versus o *log* da permeabilidade do gás mais permeável para os diferentes materiais poliméricos, obtém-se uma linha virtual acima da qual se encontram poucas membranas.

A Figura 2.7 exemplifica o evento para a mistura binária CO_2/CH_4 e mostra a relação do limite superior (linhas cheias) obtidas por Robeson (ROBESON, 2001; ROBESON, 2008). Após extensa pesquisa na literatura, o autor quantificou e plotou os dados de diferentes membranas, gerando os limites superiores para as misturas binárias de gases mais estudadas, como O_2/N_2 , H_2/N_2 , H_2/CH_4 , He/N_2 , He/CH_4 , He/H_2 , CO_2/N_2 , N_2/CH_4 , H_2/CO_2 e He/CO_2 .

Figura 2.7 – Relação do limite superior para a separação CO_2/CH_4 em membranas poliméricas.



Adaptado de Robeson (2008).

O objetivo principal ao desenvolver um novo material para ser utilizado como membrana é alcançar a região superior direita do gráfico, na qual um processo de separação dessa mistura binária seria de alto desempenho e economicamente viável, pois possui maior seletividade e permeabilidade. Como exemplo, têm-se os polímeros termicamente rearranjados, os quais são expostos a um tratamento térmico que provoca alterações na cadeia polimérica, tornando-os com maior estabilidade química e térmica além de maior seletividade e permeabilidade (PARK *et al.*, 2007).

O poli(dimetilsiloxano), polímero elastomérico utilizado neste estudo, apresenta geralmente permeabilidades em torno de 4000 Barrer para o CO_2 e 1500 Barrer para o CH_4 , o que fornece seletividade ideal em torno de 2,5 (SADRZADEH; SHAHIDI; MOHAMMADI, 2010). Este polímero encontra-se na parte inferior direita da Figura 2.7, uma vez que possui elevada permeabilidade e baixa seletividade. No caso do triacetato de celulose, polímero

vítreo utilizado neste estudo, poucos autores avaliaram a permeabilidade de gases em membranas, mas uma comparação pode ser feita a partir de estudos com o acetato de celulose que possui permeabilidades de aproximadamente 5 Barrer para o CO₂ e de 0,2 Barrer para o CH₄ resultando em uma seletividade ideal de 25 (NAKAI; YOSHIMIZU; TSUJITA, 2005). De acordo com Clancy (1996), a maior quantidade de grupos acetil do triacetato de celulose provoca redução da densidade de empacotamento da cadeia polimérica, permitindo um aumento da permeabilidade dos gases. Entretanto, o mesmo autor revela que, ao mesmo tempo, a maior quantidade de grupos acetil provoca maior vulnerabilidade do polímero em ser plastificado pelo CO₂, fenômeno abordado na próxima seção.

2.3.2 Fenômeno de plastificação de membranas poliméricas

O efeito de plastificação é originário das fortes interações entre um ou mais permeantes presentes na mistura e a matriz polimérica. A alta concentração do permeante no filme polimérico provoca inchamento das regiões amorfas do polímero e interrompe as interações entre os segmentos adjacentes das cadeias poliméricas, levando a um aumento do volume livre e da mobilidade segmental, que por sua vez provoca o aumento da permeabilidade nas pressões mais elevadas (BOS *et al.*, 1998; PANDEY; CHAUHAN; SHRIVASTAVA, 2002). Além disso, reduz a T_g da mistura polímero-gás penetrante e aumenta a flexibilidade e a ductibilidade da membrana (ISMAIL; LORNA, 2002).

Para membranas poliméricas no estado vítreo, o comportamento típico na permeação de mistura de gases a baixas pressões é de redução na permeabilidade com o aumento da pressão (WESSLING *et al.*, 1991; KANEHASHI *et al.*, 2007). Entretanto, existe um ponto no qual a permeabilidade passa a aumentar com a elevação da pressão; a pressão neste ponto corresponde à pressão de plastificação.

No processo de separação de misturas de gases como CO₂/CH₄, o CO₂ age como plastificante devido à sua elevada condensabilidade, pois sua concentração no polímero é suficientemente alta para aumentar o volume livre e a mobilidade das cadeias poliméricas. Raymond e Paul (1990), citados por Wong e Ismail (2000), acreditam que por apresentar momento quadripolar, o CO₂ deve ser mais solúvel em polímeros com matriz polar. Os grupos polares dos polímeros aumentariam a tendência à plastificação, pois apresentam interações dipolares entre as moléculas polarizáveis do CO₂. Ainda, alguns autores indicam que o número de moléculas de dióxido de carbono dissolvidas no polímero é mais importante

que a sua polaridade e que todos os polímeros precisam de uma quantidade semelhante de CO₂ para inchar, mas requerem diferentes pressões para isto (BOS *et al.*, 1999; ISMAIL; LORNA, 2002). Ocorrendo aumento da permeabilidade dos gases, há redução da habilidade em separar as moléculas com relação ao seu tamanho, diminuindo, portanto a seletividade da membrana (BOS *et al.*, 1998; PANDEY; CHAUHAN; SHRIVASTAVA, 2002; ISMAIL; LORNA, 2003).

Uma das técnicas para evitar o fenômeno de plastificação das membranas poliméricas é o processo de reticulação (*crosslinking*) das cadeias poliméricas. A reticulação consiste na interligação das cadeias lineares ou ramificadas através de ligações covalentes, tornando a estrutura mais rígida e com menor mobilidade. De acordo com Sridhar, Smitha e Aminabhavi (2007), a reticulação pode ser realizada de três maneiras: via reação química utilizando um composto químico para conectar as cadeias poliméricas, via irradiação e por reticulação física.

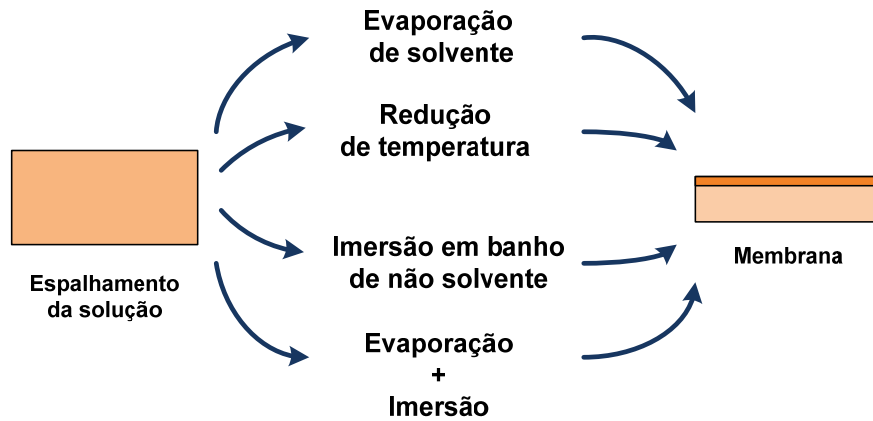
Um exemplo de reticulação é o processo de vulcanização da borracha através de reação induzida por calor entre o polímero e o agente reticulante enxofre. Bos *et al.* (1998) mostraram que as membranas de poli-imida reticuladas através de tratamento térmico a 350 °C por 15 e 30 minutos puderam suprimir o efeito de plastificação causado pelo CO₂ quase que completamente pois a permeabilidade das membranas manteve-se constante em elevadas pressões, enquanto que as membranas não tratadas apresentaram elevado aumento na permeabilidade devido à plastificação. Chung *et al.* (2003) verificaram que o fenômeno de plastificação pode ser suprimido gradualmente quando a temperatura do tratamento térmico sobre membranas do tipo fibra oca de poli-imida é aumentada da temperatura ambiente para até 320 °C. Acima de 250 °C, a plastificação induzida pelo CO₂ é significativamente removida.

2.3.3 Produção das membranas – técnica da inversão de fases

O processo geralmente utilizado para a síntese de membranas poliméricas corresponde ao método de inversão de fases, que consiste na dissolução de um polímero em um determinado solvente e a indução da separação de fases da solução polimérica ocorre através da imersão em um banho contendo não solvente (método úmido), pela exposição à atmosfera inerte (método seco) ou ainda pela redução de temperatura, como ilustrado na Figura 2.8. A solução polimérica torna-se termodinamicamente instável, ocorrendo então a separação em duas fases, uma rica em polímero, que dá origem à estrutura da membrana, e outra pobre em

polímero, que origina os poros (NUNES; PEINEMANN, 2001; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

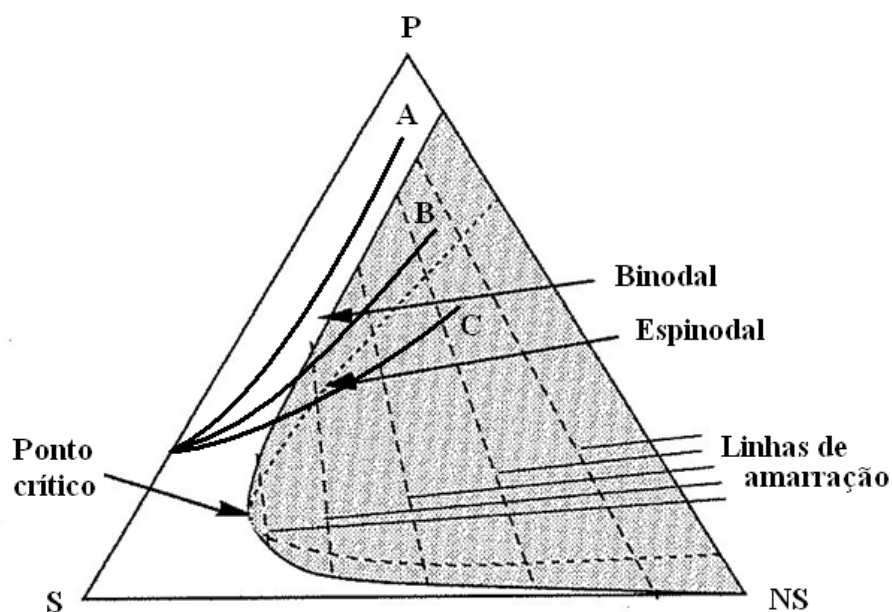
Figura 2.8 – Técnicas de indução de separação de fases em sistemas poliméricos.



Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006).

Para um sistema ternário hipotético, composto por um polímero (P), um solvente (S) e um não solvente (NS), as alternativas em termos de separação de fases na solução polimérica podem ser representadas através de um diagrama ternário de composição (Figura 2.9), o qual permite entender a formação dos diferentes tipos de membrana.

Figura 2.9 – Representação esquemática de três caminhos de precipitação que podem ocorrer em um sistema ternário hipotético (polímero/solvente/não solvente).

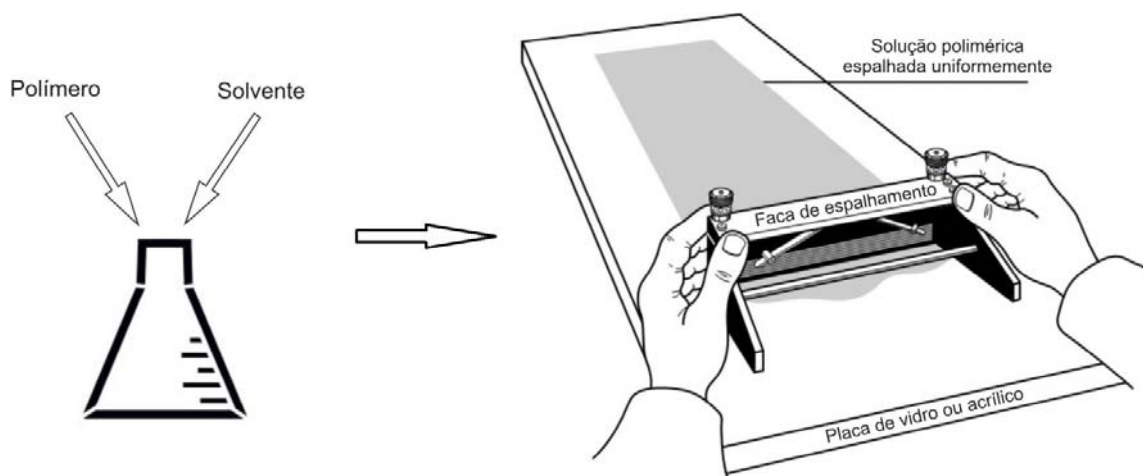


Adaptado de Mulder (1996).

No diagrama, a fronteira onde ocorre a separação de fases líquido-líquido é chamada de curva binodal enquanto que a região de composições metaestáveis ou instáveis é delimitada pela curva espinodal. O ponto de encontro entre as curvas binodal e espinodal corresponde ao ponto crítico, que representa o local onde as composições das duas fases em equilíbrio são iguais. As linhas de amarração conectam as composições destas fases em equilíbrio.

Partindo-se de uma composição inicial da solução polimérica, o caminho representado pela letra “A”, no qual não ocorre separação de fases, leva à formação de uma membrana densa, tipicamente usada para a separação de gases. Este caminho de solidificação ocorre, frequentemente, durante a evaporação controlada de solvente; porém, pode ocorrer também na imersão-precipitação quando o fluxo de entrada de não solvente na solução é muito menor do que o fluxo de saída de solvente. No caminho representado pela letra “B”, as taxas de transferência de massa favorecem que a separação de fases ocorra na região metaestável, levando à formação de uma membrana porosa com baixa interconectividade entre os poros. Este caminho é comum na imersão-precipitação, mas pode ser encontrado também na evaporação controlada de solvente e na precipitação na presença de vapores. Se as taxas de transferência de massa forem muito rápidas, a solução é levada diretamente para a região de instabilidade, como representado pelo caminho “C”, formando membranas com poros altamente interconectados. Ainda, membranas com diferentes propriedades podem ser obtidas promovendo variações nas características do sistema, como a natureza do polímero, do solvente e do não solvente, da presença ou não de aditivos e nas condições de precipitação.

Geralmente, as membranas utilizadas nos sistemas de laboratório para a separação de misturas de gases são densas homogêneas e simétricas, pois são facilmente sintetizadas e fornecem as propriedades intrínsecas de separação do polímero. Para obter membranas planas, faz-se o espalhamento da solução em um suporte plano de vidro, teflon, tecido ou papel, formando um filme de espessura uniforme com a ajuda de uma faca de espalhamento, como se observa na Figura 2.10. Após a deposição do filme, pode-se promover a indução de separação de fases através das técnicas apresentadas anteriormente.

Figura 2.10 – Representação da técnica de inversão de fases.

Adaptado de Baker (2004).

Industrialmente, as membranas que são utilizadas nos processos são assimétricas integrais ou compostas e devem ter fluxo elevado para proporcionarem um processo economicamente viável. Assim as membranas devem possuir camada seletiva extremamente fina para oferecer a menor resistência possível à permeação. Para obter uma membrana fina de melhor qualidade, as condições de formação da membrana, como a composição e viscosidade da solução polimérica e o tempo de evaporação do solvente são importantes. O espalhamento da solução polimérica pode ser feito sobre um suporte microporoso ou ainda recorrer a técnicas como polimerização interfacial ou por plasma.

2.4 Gás Natural

2.4.1 O gás natural, aplicações e mercado

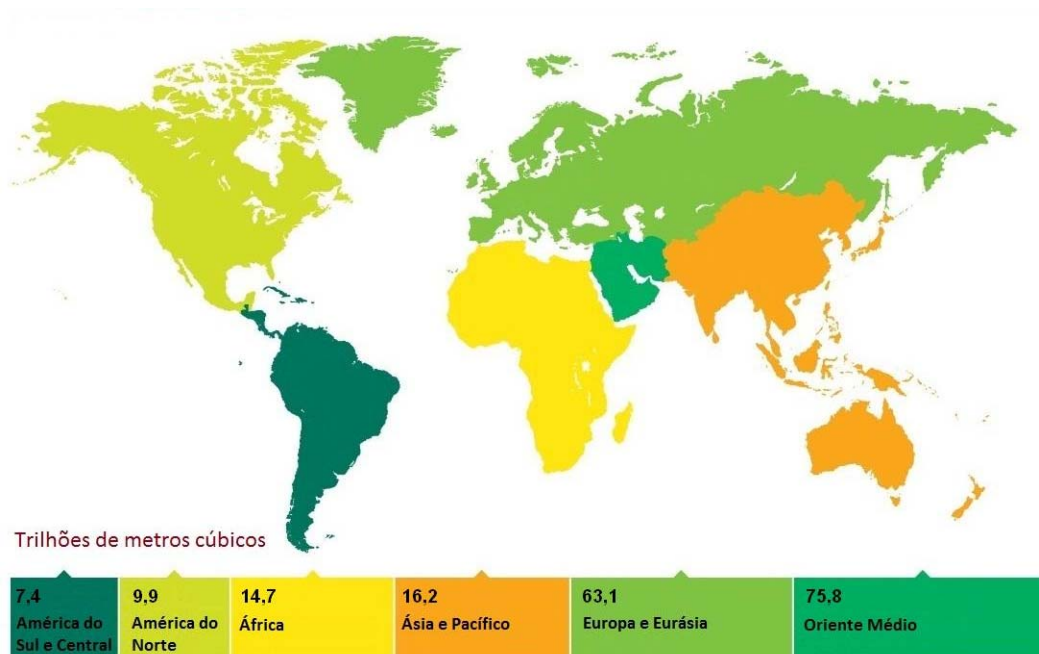
O gás natural é uma substância em fase gasosa nas condições ambiente de temperatura e pressão e como qualquer outro gás, deve receber um tratamento termodinâmico para facilitar o seu transporte ou processamento. A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem. De maneira geral, o gás natural apresenta massa específica menor que um e percentual de metano maior que 70%, o que lhe confere alto poder energético. Contém de 5 a 15% de etano e propano e até 5% de hidrocarbonetos de maior cadeia, além de outras impurezas, como água, nitrogênio, dióxido de carbono e compostos de enxofre (BAKER, 2002; GASNET, 2011).

O gás natural, assim como o petróleo, é extraído de reservatórios subterrâneos e pode ser utilizado em uma ampla lista de aplicações. A inclusão do GN na matriz energética nacional possibilita seu uso na geração de energia elétrica, como combustível industrial, comercial e residencial, e ainda como matéria-prima nas indústrias petroquímica e siderúrgica, onde tem potencial máximo de valorização na geração de produtos que possuem maior valor agregado (GASNET, 2011).

Comparando-se a outras fontes energéticas, o gás natural é ambientalmente menos nocivo, uma vez que sua combustão é limpa, com menor geração de agentes poluidores ou resíduos da combustão. Ainda, por ser mais leve que o ar, dissipa-se facilmente na atmosfera, reduzindo o risco de explosões e incêndios.

O número de reservas mundiais de gás natural comprovadas cresceu em 2,1 trilhões de m³ em 2009, alavancado principalmente pelo aumento na Rússia, Venezuela e Arábia Saudita. Na Figura 2.11, pode ser observado um mapa mundial com as reservas de gás natural comprovadas no final do ano de 2010.

Figura 2.11 – Reservas comprovadas de gás natural no final do ano de 2010.



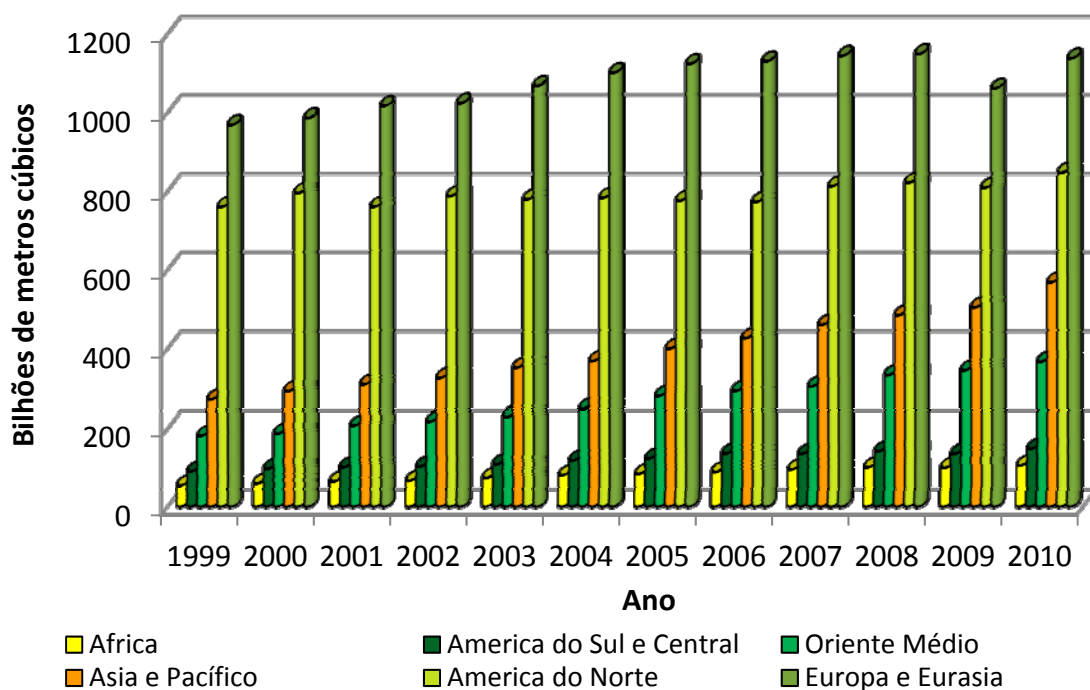
Adaptado de British Petroleum (2011).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, as reservas de gás natural do Brasil corresponderam em 2010 a 417 bilhões de m³, excluindo as reservas em campos em

desenvolvimento ainda não formalmente reconhecidos e incluindo as reservas referentes ao pré-sal da Bacia de Santos (ANP, 2011; BRASIL, 2011). De acordo com a divulgação de resultados da Petrobras em 2011, as Reservas comprovadas de óleo, condensado e gás natural nos campos sob concessão da Petrobras no Brasil, segundo o critério ANP/SPE, atingiram 15,7 bilhões de barris de óleo equivalente, representando um aumento de 2,8% em relação a 2010. Desse total, correspondem ao gás natural cerca de 395,5 bilhões de metros cúbicos de gás (PETROBRAS, 2011).

Com o aumento do número de reservas de gás natural comprovadas no mundo, observa-se um aumento na sua disponibilidade. Segundo o relatório da *Energy Information Administration* (2010), o consumo mundial de gás natural tem aumentado consideravelmente nos últimos anos e é esperado que substitua o óleo sempre que possível. A Figura 2.12 mostra o crescimento do consumo mundial entre 1999 e 2010, sendo que no ano de 2009 houve diminuição devido à crise mundial.

Figura 2.12 – Consumo mundial de GN por região.



Adaptado de British Petroleum (2011).

No Brasil, o consumo de gás natural em 2010 apresentou crescimento de 35,53% em relação à média do ano de 2009 e no acumulado do ano, o volume de gás natural

comercializado atingiu a média diária de consumo de 52,9 milhões de metros cúbicos de gás sendo impulsionado principalmente pelo setor industrial, com 26,2 milhões de metros cúbicos por dia, o que representa um aumento de 20,15% com relação ao ano anterior. Na sequência, estão os setores de cogeração, residencial e comercial, com aumento de, respectivamente, 19,64%, 7,24% e 6,26% no consumo diário de gás natural (MARTINS, 2011).

2.4.2 Processo de purificação do gás natural

O aumento da demanda por gás natural requer o aumento da sua produção com elevada qualidade. Para que o gás natural possa ser transportado e consumido, deve passar pelo processo de purificação para atender as normas e especificações estabelecidas para sua comercialização. Apesar da variabilidade da composição do gás natural bruto, são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do gás natural os apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Especificação para o gás natural comercializado no Brasil.

Característica	Unidade	Limite por região ⁽¹⁾		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior	kJ·m ⁻³	34.000 a 38.400		35.000 a 43.000
Metano, min.	% mol.	68		85
Etano	% mol.	12		12
Propano	% mol.	3		6
Butanos e mais pesados	% mol.	1,5		3
Oxigênio	% mol.	0,8		0,5
Inertes	% vol.		6,0	4,0
CO ₂	% vol.		3,5	2,0
Enxofre Total	mg·m ⁻³			70
Gás Sulfídrico	mg·m ⁻³	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1 atm	°C	-39	-39	-45

(1) Os limites especificados são valores referidos a 293,15 K e 101,325 kPa em base seca, exceto o ponto de orvalho de água.

Fonte: ANP (2008).

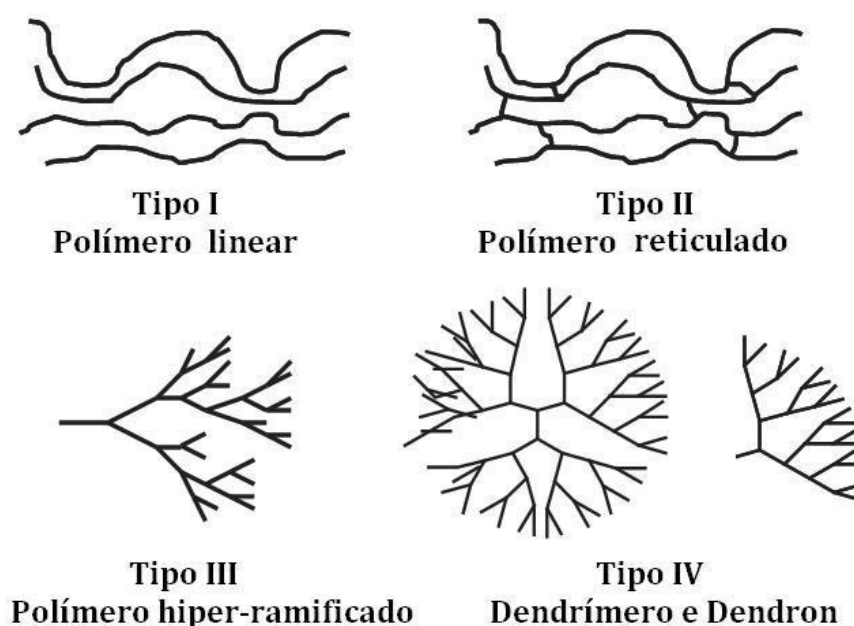
O gás natural é geralmente tratado em uma Unidade de Processamento de Gás Natural, onde os processos de separação que utilizam sistemas com membranas podem se tornar boas alternativas aos processos tradicionais, devido principalmente ao custo mais baixo, menor requerimento de energia, menor impacto ambiental e redução do espaço ocupado.

Pelos motivos explanados anteriormente a remoção do CO_2 acaba tornando-se obrigatória e, por isso, diversos autores têm voltado seus estudos para o desenvolvimento de membranas com elevada seletividade e permeabilidade às impurezas do gás natural. Alguns trabalhos serão apresentados na próxima seção.

2.5 Separação da mistura binária CO_2/CH_4

A maior aplicação de membranas no processo de purificação do gás natural é a separação do dióxido de carbono do metano utilizando membranas de acetato de celulose (BAKER, 2004; WIND; PAUL; KOROS, 2004). No entanto, durante a década de 1980, novos polímeros apresentaram boa seletividade e boa permeabilidade aos gases ácidos como o CO_2 e despertaram a atenção dos pesquisadores; entre eles, os silicones, os policarbonatos, as polissulfonas, as poliamidas e as poli-imidas (SRIDHAR; SMITHA; AMINABHAVI, 2007). Além desses, atualmente a ciência de polímeros tem focado a atenção em materiais para membranas poliméricas com estruturas bem organizadas e precisas através do desenvolvimento de sínteses definidas e análise específica dos polímeros, sendo um deles a poli-imida hiper-ramificada (YAMPOLSKII; FREEMAN, 2010). Para facilitar a compreensão, a Figura 2.13 mostra diferentes arquiteturas que os polímeros podem apresentar.

Figura 2.13 – Representação de tipos de arquitetura molecular das cadeias poliméricas.



Fonte: Yampolskii e Freeman (2010).

Os polímeros do Tipo I representam os polímeros mais comuns, com cadeia linear, como a polissulfona, policarbonato, poliestireno, etc. Em geral, apresentam boa solubilidade em solventes orgânicos, porém as propriedades de permeação são fortemente afetadas pelo fenômeno de plastificação. Os polímeros Tipo II são polímeros reticulados, menos solúveis em solventes orgânicos e com menor permeabilidade, mas que conseqüentemente apresentam maior permeseletividade. Os polímeros Tipo III são os polímeros altamente ramificados, com baixa viscosidade, boa solubilidade e com possibilidade de modificação química nos grupos funcionais terminais. Estes polímeros apresentam um grande potencial para se tornarem bons materiais para a síntese de membranas, uma vez que se pode controlar o tamanho do espaço entre os polímeros ramificados. Os polímeros Tipo IV possuem estruturas ramificadas perfeitamente organizadas e que podem ter os espaços entre as cadeias controlados, mostrando aptidão para a separação de gases.

Neste trabalho, serão considerados somente polímeros do tipo I e II. Dessa forma, será feito um breve resumo dos materiais poliméricos classificados como I e II mais estudados na separação da mistura CO₂/CH₄.

Wu e Yuan (2002) estudaram o desempenho de membranas simétricas densas de celulose na separação dos gases CO₂, N₂, CH₄, H₂, O₂, He e Ar e avaliaram o efeito resultante na permeabilidade ao inchar a membrana hidrofílica com água. A membrana foi preparada através da dissolução direta de 10 a 15% em massa de celulose de madeira no solvente N-metilmorfolina N-óxido hidratado (NMMO.H₂O). A solução foi espalhada sobre placas de vidro, precipitada em banho de água a 25 °C e seca, obtendo espessura de aproximadamente 18 µm. A permeabilidade dos gases foi avaliada para membranas secas e membranas úmidas em uma faixa de temperatura de 25 a 80 °C e de pressão de até 1 MPa. Nas membranas de celulose secas, as ligações de pontes de hidrogênio levam a um denso empacotamento das cadeias poliméricas, ou seja, a membrana apresenta uma cadeia rígida e é vítrea na temperatura ambiente, enquanto que na membrana molhada, a água atua como plastificante reduzindo a T_g da rede polimérica. Os resultados mostraram que as membranas com quantidade de água abaixo de 45% em massa apresentaram baixa permeabilidade (menor que 120 Barrer para o CO₂) enquanto que as membranas com quantidade maior de água apresentaram maior permeabilidade (até 160 Barrer para o CO₂) e seletividade de 45, 30 e 15,8 com relação aos gases N₂, CH₄ e H₂, respectivamente. A solubilidade e difusividade dos

gases são melhores entre as moléculas de água do que entre as moléculas da celulose quando seca, justificando os resultados.

Mao *et. al.* (2011) avaliaram o desempenho de membranas do tipo fibra oca assimétricas de celulose suportadas em polissulfona na desidratação do isopropanol por pervaporação e na separação do CO₂. As membranas foram preparadas por extrusão simultânea das duas camadas, sendo o suporte obtido de uma solução de polissulfona em dimetilacetamida e a camada seletiva de uma solução 6% em massa de celulose em NMMO.H₂O. Após a precipitação em ar e banho de água, as membranas foram lavadas para eliminar solventes residuais e secas naturalmente no ar. A camada seletiva obtida foi de aproximadamente 12 µm. Os experimentos de permeação foram realizados para as membranas compostas umedecidas, sendo que os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos por Jie *et al.* (2004) que prepararam membranas do tipo fibra oca de celulose simétricas densas com o mesmo solvente. A permeância das membranas para o CO₂ foi cinco vezes maior para a membrana assimétrica composta uma vez que a espessura da camada seletiva foi drasticamente reduzida (18 µm contra 160 µm da membrana simétrica densa). As seletividades obtidas foram de 53, 38 e 17,1 com relação aos gases N₂, CH₄ e H₂ respectivamente.

A dependência da permeabilidade com a pressão dos gases CO₂ e CH₄ em membranas densas de acetato e triacetato de celulose foi estudada por Sada *et. al* (1990). Ainda, a solubilidade dos gases foi avaliada pela técnica do decaimento da pressão. Para a membrana de acetato de celulose, os autores verificaram um aumento da permeabilidade do CO₂ de 3 para 5 Barrer com o aumento da pressão de 1 para 23 atm na temperatura de 30 °C, enquanto que para a membrana de TAC, o aumento foi de 7 a 10 Barrer na mesma faixa de pressão e temperatura. O aumento da permeabilidade com o aumento da pressão indica fielmente a ocorrência do fenômeno de plastificação pelo CO₂. A permeabilidade do CH₄ ficou praticamente constante em 0,3 Barrer para a membrana de AC e aumentou de 0,35 para 0,4 Barrer com o aumento de pressão para a membrana de TAC. O comportamento da solubilidade do CO₂ nas membranas seguiu o modelo da dupla-sorção e a seletividade ideal para ambas as membranas apresentou aumento de aproximadamente 20 para 50 com o aumento da pressão de 2 para 25 atm. Utilizando uma mistura equimolar dos gases, notou-se claramente a diminuição da seletividade das membranas, que reduziu de aproximadamente 30 para 25 na temperatura de 30 °C.

As poliamidas (PA) são obtidas pela reação entre diaminas primárias ou secundárias com ácidos dibásicos e a sua alta tendência de formar pontes de hidrogênio faz com que tenham altas T_g's e baixos coeficientes de solubilidade (SRIDHAR; SMITHA; AMINABHAVI, 2007). Dentre os tipos de PA, as aromáticas apresentam excelente propriedade térmica e mecânica, boa resistência química e são facilmente sintetizadas em fibra oca para disposição em módulos de separação de alto desempenho (GHOSAL *et al.*, 1995). Três tipos de poliamida aromática foram preparados por Ghosal *et al.* (1995) a partir de monômeros puros da família das poli-isoftalamidas, sendo eles o IP (*isophthaloyl chloride*), o TBI (*5-t-butylisophthaloyl chloride*), e o PII (*5-phthalimidoisophthaloyl chloride*). Os três diferem-se pela presença de grupos substituintes adicionados à cadeia polimérica, sendo o IP sem substituição de grupos, o TBI com a adição do grupo t-butil e o PII com a adição do grupo ftalimida. As soluções poliméricas foram espalhadas sobre placas de vidro e secas em forno por 48 horas a 100 °C e após serem removidos, os filmes foram tratados termicamente em um forno a vácuo a 160 °C por 48 horas. No estudo da permeabilidade aos gases CO₂, CH₄, O₂ e N₂ na faixa de pressão de 3 a 20 atm, as membranas com substituição de grupos apresentaram maior permeabilidade aos gases estudados, pois os grupos adicionados perturbam a organização da matriz polimérica, elevando o volume livre e, portanto a permeabilidade. Na faixa de pressão estudada, as membranas não mostraram efeitos de plastificação e na pressão de 10 bar e 35 °C de temperatura, a permeabilidade do CO₂ foi de 0,78, 8,6 e 2,1 e do CH₄ 0,014, 0,27 e 0,04 para os polímeros IP, TBI e PII, respectivamente. As seletividades do par CO₂/CH₄ foram de 56, 32 e 52 na mesma ordem. Segundo os autores, a menor permeabilidade do polímero PII com relação ao TBI é devido à característica polar do grupo ftalimida e as interações eletrostáticas favoráveis entre este grupo e as moléculas de CO₂.

As poli-imidas (PI) são obtidas geralmente através da reação entre um monômero dianidrido e um monômero diamina. Atualmente, uma grande variedade de monômeros pode ser utilizada, o que resulta em diversos tipos de poliimida que são utilizadas em diferentes aplicações (LI *et al.*, 2008). De acordo com Wind, Paul e Koros (2004), as poli-imidas possuem excelentes propriedades intrínsecas de separação do par CO₂/CH₄ e possuem propriedades mecânicas robustas para suportar altas pressões das correntes de gás natural. Entretanto, elas são susceptíveis à plastificação, que causa declínio na seletividade e afeta negativamente o processo de separação. Como comentado anteriormente, vários autores buscam avaliar os efeitos da reticulação sobre as membranas através de tratamentos térmicos

ou de diferentes rotas de síntese com o objetivo de reduzir ou suprimir os efeitos da plastificação. De certa forma, a plastificação causada pela permeação do CO₂ puro é bem relatada na literatura, porém, falha-se ao predizer a redução da seletividade quando em mistura de gases, uma vez que a sorção competitiva devido à introdução de outro gás é negligenciada (DONG; LI; CHEN, 2011). Ainda, segundo Yampolskii e Freeman (2010), as propriedades de permeação são altamente afetadas pelas diferentes estruturas dos compostos utilizados na síntese da membrana, como dos grupos dióis e composição da poli-imida, além da temperatura do tratamento térmico. Como exemplo, a faixa de variação da permeabilidade do CO₂ é de 10 a 145 Barrer, com a seletividade do par CO₂/CH₄ entre 29 e 87 na temperatura de 35 °C (YAMPOLSKII; FREEMAN, 2010).

Os silicones são polímeros no estado elastomérico na temperatura ambiente e permeiam preferencialmente as moléculas de gases maiores e mais condensáveis sobre as pequenas e não condensáveis (BAKER, 2004; SADRZADEH *et al.*, 2010). O PDMS é o polímero elastomérico mais utilizado como material para a síntese de membranas para a separação de hidrocarbonetos pesados dos gases permanentes e tem sido extensivamente estudado (BAKER, 2004; GHADIMI *et al.*, 2009; SADRZADEH *et al.*, 2010; SHOKRIAN; SADRZADEH; MOHAMMADI, 2010). Sadrzadeh *et al.* (2009) prepararam membranas compostas de PDMS/PES e as caracterizaram com relação as propriedades de permeação aos gases C₃H₈, CO₂, CH₄ e H₂. O suporte poroso foi preparado pela técnica de inversão de fases a partir de uma solução 15,5% em massa de PES e 10% em massa de PEG em NMP, obtendo-se uma membrana de alta porosidade, que não interferiu na permeação gasosa. O filme de PDMS foi preparado a partir de uma solução em tolueno contendo 0,6% em massa de PDMS, espalhando-a sobre o suporte previamente umedecido com água destilada. A membrana foi colocada para secar por 48 horas em temperatura ambiente para evaporação do solvente e por 2 horas a 80 °C para promover a reticulação do polímero. A espessura do filme denso obtido foi de 4 µm. A solubilidade dos gases foi estudada em filmes densos de PDMS a 25 °C e os resultados mostraram isotermas lineares para os gases CO₂, CH₄ e H₂ e levemente linear para o C₃H₈ indicando consistência com o comportamento de gases altamente solúveis em membranas elastoméricas e alta pressão. A difusividade dos gases mostrou que quanto menor o tamanho molecular dos gases, maior a difusão, porém a influência do tamanho na difusividade é pequena para os polímeros elastoméricos. O aumento de pressão provocou leve diminuição da difusividade dos gases menores devido aos efeitos de compressão do polímero, enquanto que aumentou a difusividade para o C₃H₈. A permeabilidade da membrana para o

CO₂ a 35 °C teve leve decréscimo de 5000 Barrer para 4800 Barrer com o aumento da pressão transmembrana de 2 para 8 atm. Para o CH₄, também houve decréscimo, de 1800 a 1700 Barrer, enquanto que para o C₃H₈, altamente solúvel, houve aumento da permeabilidade. O efeito do aumento da temperatura, de 28 a 45 °C, também foi estudado e os resultados mostraram aumento da permeabilidade dos gases CO₂ e CH₄, o que está de acordo com a Lei de Arrhenius para os gases mais leves, que apresentam energia de ativação da permeação (E_p) positiva.

Sadrzadeh *et al.* (2010) investigaram as propriedades de permeação (sorção, permeabilidade e difusão) de filmes densos de PDMS e também os fatores de interação dos gases C₃H₈, CO₂, CH₄ e H₂ com o polímero. Os filmes de PDMS foram preparados a partir de uma solução em tolueno contendo 55% do silicone que foi espalhada sobre placas de vidro protegidas por teflon. A secagem foi em temperatura ambiente por 48 horas e em forno a 80 °C por 2 horas para remover os solventes residuais, resultando em filmes com espessura de aproximadamente 100 µm. Os resultados obtidos indicaram que as isotermas de sorção para os gases H₂, O₂, N₂ e CH₄, que são menos condensáveis, são lineares e seguem a Lei de Henry. Para o CO₂ a isoterma é quase linear, sendo que para pressões abaixo de 20 atm, este resultado está de acordo a predição feita pela Lei de Henry para a sorção. Para o C₃H₈ a isoterma é convexa, pois a concentração do C₃H₈ no material polimérico é maior do que os outros gases em uma dada pressão, o que é consistente com o comportamento de gases altamente condensáveis em polímeros elastoméricos. A difusividade dos gases menos solúveis (H₂, O₂, N₂ e CH₄) diminui pouco com o aumento da pressão uma vez que a solubilidade desses gases é independente da pressão aplicada. Os gases mais solúveis (CO₂ e C₃H₈) apresentam um aumento tanto nos coeficientes de difusividade como de solubilidade apresentando, portanto um aumento na permeabilidade com o aumento da pressão. O aumento da difusividade em pressões baixas mostra seguir a ordem de decréscimo de tamanho dos gases. A temperatura crítica do CO₂, levemente inferior à temperatura do experimento explica o aumento da permeabilidade do gás com o aumento da pressão de alimentação e para a faixa de pressão transmembrana de 2 a 8 atm a permeabilidade foi de 4700 a 5200 Barrer. Além disso, a maior solubilidade do CO₂ no PDMS provocou um aumento dos coeficientes de solubilidade e de difusividade do gás com a elevação da pressão. Para o CH₄, gás menos solúvel no PDMS, o coeficiente de difusividade apresentou leve decréscimo enquanto que o coeficiente de solubilidade não apresentou variação com o aumento de pressão. A permeabilidade permaneceu praticamente constante com o aumento da pressão de

alimentação e foi de aproximadamente 1600 Barrer. A seletividade ideal para o par CO_2/CH_4 com pressão transmembrana igual a dois e temperatura de 35 °C foi de 2,9.

Sadrzadeh e Saljoughi *et al.* (2010) prepararam membranas compostas de PDMS/AC e investigaram as propriedades de permeação de gases nas pressões de alimentação de 3 a 8 atm. A camada suporte foi obtida a partir de uma solução 15,5% em massa de AC e 10,0% de PEG em NMP utilizando a técnica de inversão de fases para obter um suporte poroso. A camada seletiva foi obtida utilizando uma mistura de 20% em massa de PDMS em tolueno que foi depositada sobre um suporte inclinado de AC previamente umedecido para evitar que a solução preenchesse os poros e pudesse escorrer formando o filme. Um total de cinco deposições foi feita e as membranas foram secas em forno a 80 °C por 2 horas, obtendo-se membranas com camada seletiva de 25 μm de espessura. As isotermas de sorção dos gases na membrana a 25 °C mostraram o mesmo comportamento que a membrana PDMS/PES, e do mesmo modo, o comportamento da difusividade com o aumento da pressão. Com a elevação da pressão transmembrana de 2 para 7 atm o CO_2 apresentou decréscimo da permeabilidade, de 3500 a 3000 Barrer, enquanto que o CH_4 diminuiu de 1000 a 900 Barrer.

Com o objetivo de melhorar a seletividade de membranas de PDMS, pesquisadores têm estudado a incorporação de materiais inorgânicos na matriz polimérica do PDMS criando membranas compósitas com características únicas. Como exemplo, Brandao, Madeira e Mendes (2007) apresentam a adição de nanopartículas de paládio para melhorar os coeficientes de transporte de gases, funcionando como sítios de adsorção ou mesmo aumentando a tortuosidade da membrana, ou seja, aumentando o caminho de difusão. Nour *et al.* (2011) apresentam a adição de pó de carvão para melhorar a estabilidade e a seletividade com relação ao par H_2/CH_4 das membranas de PDMS.

Os resultados obtidos nos trabalhos discutidos nos parágrafos anteriores mostram que há grandes diferenças entre as permeabilidades e seletividades dos distintos polímeros. Ainda, para um mesmo tipo de polímero, as condições de síntese e também de operação provocam alterações na membrana formada, resultando em propriedades de permeação diferenciadas. Desse modo, este trabalho propõe avaliar as propriedades de permeação de dois tipos de polímeros, um elastomérico e outro vítreo, a partir da síntese de membranas pela técnica da inversão de fases.

Página intencionalmente deixada em branco.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o objetivo de relatar os materiais e os procedimentos experimentais utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. As técnicas de síntese e caracterização das membranas são abordadas, assim como o projeto do sistema de sorção utilizado para medir a solubilidade dos gases nos filmes poliméricos.

3.1 Materiais

3.1.1 Gases

Os gases utilizados nos experimentos foram escolhidos de acordo com o objetivo do trabalho, uma vez que no processo de purificação do gás natural os principais gases de interesse são o metano, o dióxido de carbono e o nitrogênio. A pureza dos gases corresponde a 99,99% para o CO₂, 99,5% para o CH₄ e 99,999% para o N₂. Todos os gases foram adquiridos na Linde Gases Ltda e utilizados sem tratamento prévio. Os cilindros utilizados têm válvula de duplo estágio, que permite um melhor controle na pressão aplicada sobre os sistemas de permeação e sorção de gases.

3.1.2 Polímeros utilizados na síntese da camada seletiva

Os polímeros escolhidos para a síntese da camada seletiva das membranas deste trabalho estão relacionados com a sua importância no processo de separação de gases e considerando os fatores mencionados no Capítulo 2. Optou-se por trabalhar com dois

polímeros, um no estado vítreo e outro no estado elastomérico, sendo eles o triacetato de celulose (TAC) e o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), respectivamente.

Triacetato de celulose

O TAC é um polímero no estado vítreo na temperatura ambiente e é produzido a partir da celulose e ésteres de acetato, tipicamente o anidrido acético. Quimicamente, é semelhante ao acetato de celulose, com a diferença de que ao menos 92% dos grupos hidroxila devem estar acetilados (Federal Trade Commission, 2011). O polímero foi adquirido da Sigma-Aldrich, apresentando entre 43 e 49% em massa de grupos acetil e como característica o formato de pellets branco-amarelados. A Tabela 3.1 permite observar as principais características do TAC utilizado.

Tabela 3.1 – Principais características do triacetato de celulose utilizado na síntese das membranas.

Propriedade	Valor	
Estrutura molecular		
Massa específica	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,3
Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$	190 a 200
Temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$	250
Massa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	103.000

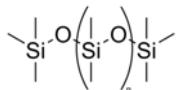
Fonte: Sigma-Aldrich (2011).

O TAC possui um elevado grau de regularidade estrutural e potencialidade para cristalizar quando sintetizado como um filme denso a partir de um único solvente e com tratamento térmico, porém acredita-se ser bastante amorfo depois de passar pela nucleação inerente à formação de membranas por inversão de fases. Por causa da difícil dissolução do TAC em solventes baratos, ele tem sido menos utilizado na confecção de membranas que o derivado secundário do acetato de celulose, diacetato de celulose, ou o próprio acetato de celulose (KESTING, 1985).

Poli(dimetilsiloxano)

O PDMS é um polímero pertencente ao grupo dos organosilicones. Apresenta temperatura de transição vítrea de $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que lhe confere comportamento elastomérico na temperatura ambiente. É bastante utilizado na indústria eletrônica, pois possui elevada flexibilidade, pequenas variações nas constantes físicas com a temperatura, elevado potencial dielétrico, elevada permeabilidade a gases, elevada compressibilidade, é estável em uma ampla faixa de temperaturas e tem baixa reatividade química (LÖTTERS *et al.*, 1997). A elevada permeabilidade e a seletividade a gases condensáveis são propriedades importantes que levaram ao estudo da sua utilização na produção de membranas para os processos de separação de gases por muitos autores. O PDMS utilizado neste trabalho foi doado pela empresa Wacker Química do Brasil, que o vende com o nome comercial de Dehesive[®] 942. O produto corresponde a uma solução em tolueno contendo 30% em massa de silicone de cura por adição que deve ser misturado com catalisador a base de platina (Catalisador OL – Wacker Química do Brasil) para ajudar na cura. As propriedades do silicone e do catalisador fornecidos estão na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Principais características do silicone e do catalisador utilizados na síntese das membranas.

Produto		PDMS	Dehesive [®] 942	Catalisador OL
Estrutura molecular				
Massa específica	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,98 a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,90	$\sim 0,79$
Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$	-125		
Teor de substância ativa	%		30 ± 1	$\sim 1,0$
Solvente			Tolueno	--
Viscosidade a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	cPs		10.000 – 25.000	800 – 1.200

Fonte: Wacker Química do Brasil (2004).

3.1.3 Membranas utilizadas como suporte da camada seletiva

O espalhamento de um filme polimérico extremamente fino que atue como camada seletiva de uma membrana geralmente requer um suporte para fornecer resistência mecânica. Neste trabalho foram utilizados dois suportes: um a camada não tecido de poliéster retirada de membranas de OI comercial e o outro membranas comerciais de ultrafiltração de fluoreto de polivinilideno (PVDF). Os dois foram testados quanto à permeabilidade aos gases N_2 , CO_2 e

CH₄, uma vez que não deveriam oferecer nenhum tipo de resistência ao fluxo e serviriam apenas como suporte dos filmes seletivos.

As membranas de OI novas (LFC3-D da Hydranautics) são do tipo TFC (*Thin Film Composite*), compostas por três camadas: uma camada seletiva densa de poliamida suportada em uma camada porosa de polissulfona e ainda, ambas suportadas em um não tecido poliéster. As membranas, conservadas em solução 1% de bissulfito de sódio para evitar o desenvolvimento de microrganismos, foram lavadas em água destilada e secadas em temperatura ambiente. As camadas de PA e PSf foram separadas da camada suporte de poliéster manualmente, sendo esta última a ser utilizada.

As membranas de ultrafiltração do tipo MK da Synder Filtration e massa molar de corte de 50 kDa possuem estrutura assimétrica integral de PVDF e são suportadas em não tecido de poliéster. Sua superfície possui poros uniformemente distribuídos, o que a torna apta para a deposição de uma camada seletiva densa. As membranas também estavam conservadas em solução 1% de bissulfito de sódio e foram lavadas diversas vezes em água destilada antes de serem secadas. Como a água possui elevada tensão superficial, a sua evaporação poderia causar o colapso dos poros menores. Assim, a água foi substituída por etanol e este, por hexano, que possui baixa tensão superficial e elevada volatilidade, evaporando dos poros sem deformá-los.

3.2 Síntese de membranas planas

As membranas planas são mais fáceis de sintetizar em laboratório e por isso são utilizadas para investigar as propriedades intrínsecas de transporte dos diferentes materiais e as técnicas de síntese. Dessa maneira, é possível selecionar o material com melhores propriedades para a fabricação de membranas na forma fibra oca, que são as mais utilizadas nos processos industriais de separação de gases por apresentarem maior densidade de empacotamento.

Neste trabalho foi sintetizado basicamente um tipo de membrana: simétrica densa. Entretanto, como comentado anteriormente, esse tipo de membrana tem pouca resistência mecânica e por isso foi necessário sintetizar as camadas seletivas densas sobre os suportes porosos para poder utilizar nos experimentos de permeabilidade. Alguns filmes sem suporte foram sintetizados para os experimentos de sorção, pois nesse caso não é necessária alta

resistência mecânica e também pelo interesse em determinar a solubilidade do gás no polímero utilizado na camada densa.

3.2.1 Preparo da solução polimérica de PDMS

As soluções poliméricas de PDMS foram preparadas a partir de uma mistura solvente/silicone (tolueno/Dehesive 942) na razão 50/50 em massa. Essa razão, considerando que o silicone possui 30% da substância ativa PDMS, resulta em uma solução polimérica contendo 15% em massa do polímero. O solvente utilizado foi tolueno grau de análise, da CAQ - Nuclear. As misturas foram preparadas em um frasco Erlenmayer de vidro com agitação magnética na temperatura ambiente (18 a 25 °C) por um período de aproximadamente 3 horas sem o catalisador (Catalisador OL – Wacker Química) e por mais uma hora após a adição de 0,1% em massa do catalisador. Para a retirada de bolhas, foram colocadas em banho de ultrassom por uma hora e mais cerca de 30 minutos em repouso antes do espalhamento.

3.2.2 Preparo da solução polimérica de TAC

As soluções poliméricas de TAC foram preparadas a partir de uma mistura solvente/polímero contendo de 1 a 5% em massa do polímero. O solvente utilizado foi clorofórmio grau de análise, da CAQ - Nuclear. Inicialmente, as soluções poliméricas de TAC foram preparadas em um frasco Erlenmayer, mas o baixo ponto de ebulição do clorofórmio (61,5 °C) provocou rápida evaporação, deixando-as mais viscosas e, conseqüentemente, mais concentradas. Assim, as misturas passaram a ser preparadas em um balão para rotavapor de vidro, no qual se conectou uma coluna de condensação para impedir ou reduzir a evaporação do solvente durante o preparo da solução. Para a completa dissolução dos *pellets* do polímero, foi necessário um período de ao menos 18 horas em agitação na temperatura ambiente (18 a 25 °C). Após esse período, as soluções foram colocadas em banho de ultrassom por uma hora e, posteriormente, deixadas em repouso por cerca de 30 minutos para a retirada de bolhas, antes do espalhamento.

3.2.3 Espalhamento das soluções poliméricas

A síntese das membranas foi conduzida em uma capela na temperatura ambiente (18 a 25 °C) e sem controle da umidade. Os espalhamentos das soluções poliméricas foram feitos

com a ajuda de um extensor ou faca de espalhamento conforme apresentado na Figura 3.1. O extensor possui quatro espessuras calibradas, sendo elas: 0,05 mm, 0,10 mm, 0,15 mm e 0,20 mm. Cabe salientar que essa espessura não é igual à espessura final da membrana, uma vez que ocorre evaporação do solvente do filme espalhado.

Figura 3.1 – Extensor ou faca de espalhamento em aço inoxidável.



Várias espessuras de espalhamento foram empregadas na síntese das membranas, principalmente nos testes preliminares, uma vez que o objetivo era obter membranas homogêneas e com propriedades de permeação satisfatórias. Em alguns casos, na maioria aqueles em que o não tecido de poliéster foi utilizado como suporte, foram feitos dois espalhamentos consecutivos para melhorar a qualidade da camada seletiva, reduzindo as imperfeições da primeira camada. Assim, as espessuras, tanto de espalhamento como da membrana final, serão comentadas na seção de resultados para cada membrana analisada.

Para a síntese dos filmes poliméricos suportados sobre o não tecido de poliéster, o suporte foi estendido sobre placas de vidro e umedecido com água destilada antes do espalhamento. A água serviu para preencher os poros e evitar que a solução polimérica penetrasse os poros do suporte. As folhas de PVDF não precisaram ser umedecidas por apresentar superfície “mais fechada” com poros uniformemente distribuídos. Para a síntese dos filmes de TAC densos não suportados, utilizados nos experimentos de sorção, a solução polimérica foi espalhada diretamente sobre as placas de vidro, enquanto que para os filmes de

PDMS densos não suportados, foi espalhada sobre placas de vidro forradas com adesivo de Teflon, uma vez que a aderência do silicone no vidro não permite a retirada de um filme íntegro. A inversão de fases foi promovida através da evaporação do solvente em temperatura ambiente por três dias. Ainda, as membranas foram colocadas para secar em estufa entre 80 e 90°C por três horas. Este período na estufa serviu para ajudar na evaporação do solvente residual e também para promover a reticulação do PDMS.

3.3 Caracterização das membranas

As membranas sintetizadas foram caracterizadas por diferentes técnicas, obtendo-se informações estruturais e os parâmetros relacionados à permeabilidade e à seletividade ideal das membranas na separação dos gases propostos.

3.3.1 Análise morfológica das membranas

A microscopia eletrônica de varredura é muito utilizada na verificação da estrutura da membrana e geralmente avaliam-se a morfologia e a espessura. As amostras foram obtidas cortando as membranas com uma lâmina bem afiada (geralmente aquelas com suporte de não tecido de poliéster) ou preferencialmente quebrando-as após longo contato com nitrogênio líquido. As amostras foram colocadas em *stubs* e metalizadas com uma fina camada de ouro para posterior análise nos equipamentos JSM5800 e JSM6060, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. O microscópio Hitachi TM3000 do Laboratório de Design e Seleção de Materiais também foi utilizado, sendo que para este, as amostras não necessitaram de metalização. As amostras foram analisadas com energias diferentes, variando de acordo com a qualidade da imagem obtida, de 5 kV, 10 kV e 15 kV.

3.3.2 Determinação da densidade dos filmes poliméricos utilizados nos testes de sorção

A massa de uma amostra polimérica é obviamente muito mais fácil de obter do que o seu volume. Entretanto, é necessário ter também a densidade do polímero para fazer a conversão em volume de amostra que foi utilizado nos experimentos de sorção. Apesar de conhecer a densidade dos polímeros através dos catálogos dos produtos, existem variações com relação aos filmes sintetizados. Nesse caso, fez-se a determinação da densidade dos filmes poliméricos utilizando a técnica de picnometria. Além dos filmes poliméricos

sintetizados, determinou-se também a densidade dos pellets de triacetato de celulose, como forma de comparação.

Inicialmente, os picnômetros foram calibrados nas temperaturas de 20, 25 e 30 °C. O seguinte procedimento foi realizado para determinar as densidades das amostras:

- os filmes poliméricos foram cortados em tiras e pesados;
- as amostras foram colocadas dentro dos picnômetros e completou-se os volumes com água;
- os picnômetros foram colocados em banho de ultrassom por no mínimo trinta minutos para a retirada de bolhas e permitir completo molhamento das amostras;
- os picnômetros foram transferidos para um banho na temperatura desejada;
- mediram-se as massas dos picnômetros contendo a água e a amostra;
- a partir dos volumes conhecidos e calibrados dos picnômetros, pode-se medir o volume correspondente às amostras e assim, as suas densidades.

3.3.3 Determinação da solubilidade dos gases nos filmes poliméricos densos

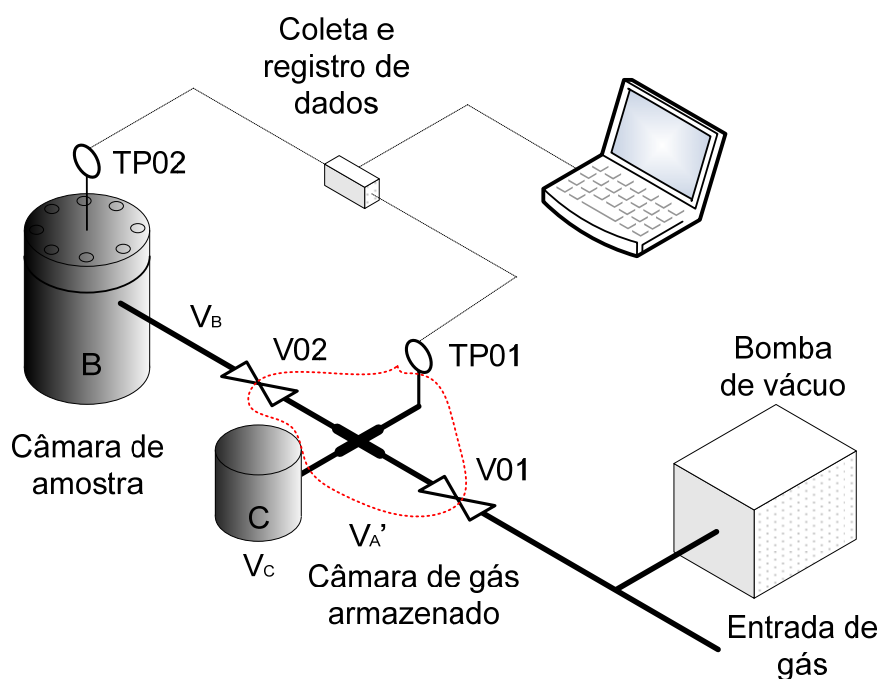
A determinação da concentração de gás sorvido nas membranas poliméricas foi realizada em um sistema projetado para utilizar a técnica do decaimento de pressão. Junto a esse sistema, utilizou-se um banho ultratermostático da marca ACBlabor, com controle digital de temperatura para a faixa de -20 a 100 °C e exatidão de 0,1 °C, e uma bomba de alto vácuo da marca Edwards, modelo E2M5. Nos experimentos foram utilizados os filmes densos sem suporte, obtidos pelo espalhamento direto da solução sobre as placas de vidro.

Projeto do sistema de sorção de gases

O equipamento foi montado com base no sistema apresentado por Koros e Paul (1976), pois segundo os autores, o projeto de duplo volume oferece maior exatidão sobre o de um volume, desde que seja levada em consideração a razão entre esses volumes para potencializar a técnica. A Figura 3.2 mostra um desenho esquemático do sistema que foi projetado, contendo como principais componentes as células denominadas B e C. A célula B

corresponde ao compartimento no qual a amostra é inserida e se controla a queda de pressão através do transdutor de pressão TP02. A célula C é onde o gás fica armazenado e pode ser substituído por volumes maiores ou menores caso necessário. O volume V_A' corresponde ao volume da linha que interliga as duas células principais e possui também um transdutor de pressão, o TP01. Como em V_A' o gás também fica armazenado, o sistema é composto basicamente por duas câmaras: a de gás, chamada de V_A (igual à soma de V_A' e o volume da célula C, V_C) e a da amostra, chamada de V_B (igual ao volume da célula B mais uma pequena parte da linha até a válvula V02).

Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema para determinação da sorção de gases do tipo dupla célula.



De acordo com Koros e Paul, uma razão pequena requer muitos enchimentos de gás no volume V_A e uma razão grande produz erros de dispersão das leituras de concentração de gás dissolvido na membrana, de maneira que a razão V_A/V_B deve ser aproximadamente igual à unidade. Considerando-se que os volumes das células são pequenos, foi necessário que as conexões que interligam as peças principais também fossem dimensionadas de maneira que o volume V_A' se aproximasse ao da célula C. Dessa forma, um cálculo prévio dos volumes foi realizado com os volumes internos de cada conexão que seria utilizada para montar o sistema.

Devido à importância de conhecer os volumes das câmaras para o cálculo da concentração de gás solubilizado na membrana, a sua determinação deve ser a mais precisa

possível. Assim, os volumes das câmaras foram calculados através de enchimento com água e por expansão de gás. No primeiro, foram medidas as massas das partes V_A' , V_B e V_C vazias e preenchidas com água; com a diferença entre as massas e utilizando a densidade da água corrigida com a temperatura calculou-se o volume das câmaras. Pelo segundo método, utilizou-se o nitrogênio e um volume de referência, o V_B , que no caso foi mais facilmente determinado por enchimento de líquido por não apresentar tantas conexões, para calcular o volume V_A . Vácuo entre 1,5 e 2 mbar foi feito no sistema para retirar outros gases e então se preencheu o volume V_B com o nitrogênio a determinada pressão. Novamente, fez-se vácuo apenas na câmara V_A por alguns minutos. Com o sistema dentro do banho na temperatura de 25 °C liberou-se o gás do volume V_B para o volume V_A e esperou-se alcançar o equilíbrio termodinâmico. As pressões foram monitoradas e então o cálculo do volume foi realizado com as Equações 3.1 a 3.7. O procedimento foi realizado em triplicata nas pressões de 3, 7 e 13 bar para reduzir erros de medição.

Antes da expansão do gás tem-se que:

$$P_{V_{B0}} V_B = z_{V_{B0}} n_{V_{B0}} RT \quad (3.1)$$

onde $P_{V_{B0}}$, $z_{V_{B0}}$ e $n_{V_{B0}}$ são, respectivamente, a pressão, o fator de compressibilidade e o número de mols iniciais da câmara V_B , R é a constante universal dos gases e T a temperatura.

Após a expansão do gás para a câmara V_A , tem-se que:

$$P_{V_A} V_A = z_{V_A} n_{V_A} RT \quad (3.2)$$

$$P_{V_B} V_B = z_{V_B} n_{V_B} RT \quad (3.3)$$

$$n_{V_A} = n_{V_{B0}} - n_{V_B} \quad (3.4)$$

onde P_{V_A} , z_{V_A} , n_{V_A} são, respectivamente, a pressão, o fator de compressibilidade e o número de mols da câmara V_A e n_{V_B} é o número de mols da câmara V_B após a expansão.

A união das equações fornece a razão entre os volumes das câmaras, de onde se obtém V_A :

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{z_{V_A}}{P_{V_A}} \left(\frac{P_{V_{B0}}}{z_{V_{B0}}} - \frac{P_{V_B}}{z_{V_B}} \right) \quad (3.5)$$

Os fatores de compressibilidade são provenientes da literatura (PERRY; GREEN, 1997). Após obter o volume V_A , ele foi utilizado como referência para calcular o volume V_B pela técnica de expansão de gás. Nesse caso, realizou-se um procedimento experimental semelhante ao demonstrado, porém iniciando com vácuo na câmara V_B e gás na câmara V_A . O volume V_B foi obtido a partir da Equação 3.6:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{z_{V_B}}{P_{V_B}} \left(\frac{P_{V_{A0}}}{z_{V_{A0}}} - \frac{P_{V_A}}{z_{V_A}} \right) \quad (3.6)$$

Cálculo da concentração de gás sorvido pelo polímero

A concentração de gás sorvido pelo polímero é calculada seguindo as seguintes etapas:

1° - coloca-se a amostra na câmara V_B ;

2° - faz-se vácuo no sistema para remover gases presentes no sistema e sorvidos na membrana por um tempo de 1,5 a 2 vezes o tempo requerido para o sistema alcançar o equilíbrio na sorção de gás. O vácuo atingido no sistema foi de 1,5 mbar;

3° - fecha-se a válvula V02 e coloca-se o sistema dentro do banho termostático;

4° - abre-se a válvula V01 para carregar a câmara V_A com gás a uma dada pressão;

5° - fecha-se a válvula V01 e espera-se alcançar o equilíbrio da pressão e temperatura;

6° - abre-se e fecha-se a V02 para enviar o gás para a câmara V_B ;

7° - o transdutor de pressão P02 indica a queda de pressão que ocorre na célula V_B devido à sorção do gás na membrana. Após a pressão se tornar constante por cerca de 10 minutos, ou seja, não ocorre mais sorção de gás na amostra, uma nova inserção de gás em pressão mais elevada pode ser feita.

A quantidade de mols em V_A antes e após a expansão do gás é dada pelas Equações 3.7 e 3.8:

$$n_{V_{A0}} = \frac{V_A \cdot P_{V_{A0}}}{R \cdot T \cdot z_{V_{A0}}} \quad (3.7)$$

$$n_{V_A} = \frac{V_A \cdot P_{V_A}}{R \cdot T \cdot z_{V_A}} \quad (3.8)$$

A quantidade de mols que é inserida no espaço livre de V_B no tempo $t = 0$ é dada por:

$$n_{V_{B0}} = n_{V_{A0}} - n_{V_A} = \frac{V_A}{R \cdot T} \left(\frac{P_{V_{A0}}}{z_{V_{A0}}} - \frac{P_{V_A}}{z_{V_A}} \right) \quad (3.9)$$

Após o equilíbrio termodinâmico do sistema, a quantidade de mols existente no espaço livre de V_B é dada pela Equação 3.10 e a quantidade de mols sorvidos no polímero, pela Equação 3.11:

$$n_{V_B} = \frac{(V_B - V_P) P_{V_B}}{R \cdot T z_{V_B}} \quad (3.10)$$

onde V_P é o volume do polímero, obtido a partir da massa e densidade da amostra.

$$n_P = n_{V_{B0}} - n_{V_B} \quad (3.11)$$

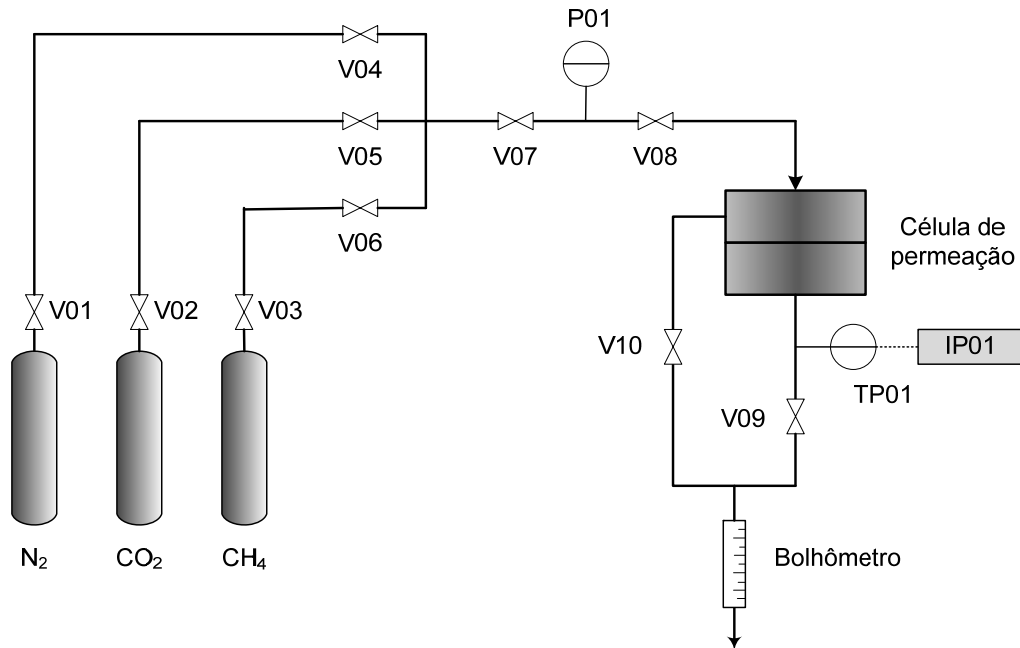
A concentração do gás sorvido, nas unidades $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3}$ (polímero), a uma dada temperatura e pressão pode então ser calculada de acordo com a relação:

$$C = \frac{22.414}{RTV_P} \left[V_A \left(\frac{P_{V_{A0}}}{z_{V_{A0}}} - \frac{P_{V_A}}{z_{V_A}} \right) - (V_B - V_P) \frac{P_{V_B}}{z_{V_B}} \right] \quad (3.12)$$

onde 22.414 é o volume molar do gás ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.3.4 Determinação da permeabilidade e seletividade ideal das membranas

A determinação da permeabilidade aos gases puros e da seletividade ideal das membranas foi realizada em uma unidade de bancada conforme ilustra o esquema da Figura 3.3. Uma célula de permeação em aço inoxidável que permite o escoamento transversal dos gases é utilizada no sistema. A célula é dividida em duas partes, sendo que entre elas é colocado um anel de vedação de borracha para impedir vazamentos. A membrana com área de aproximadamente 13 cm^2 é colocada sobre a parte inferior, na qual existe ainda um disco poroso em aço inoxidável que serve como suporte da membrana e não influencia nas propriedades de permeação.

Figura 3.3 – Representação esquemática da planta de bancada para permeação de gases.

Legenda: V01, V02 e V03 - válvulas de duplo estágio dos cilindros; V04, V05, V06, V08 e V10 - válvulas esfera; V07 - válvula reguladora de pressão; V09 - válvula agulha; P01 - manômetro; TP01 - transdutor de pressão; IP01 - indicador de pressão.

A pressão de alimentação da célula foi controlada através da válvula reguladora de pressão V07 que permite um ajuste fino na faixa de pressão de 0 a 11 bar. O transdutor de pressão TP01 é calibrado para a faixa de pressão de 0 a 4 bar, mas durante os experimentos, o lado do permeado foi mantido à pressão atmosférica pela abertura total da válvula V09. A ordem de permeação dos gases foi N₂, CO₂ e CH₄, sendo que não foi verificada influência dessa ordem em alguns testes prévios nas condições testadas. Cada teste foi realizado com um dia de intervalo para cada gás e antes de iniciar os experimentos, foi feito vácuo no sistema por 30 minutos para eliminar gases solubilizados na membrana. Determinou-se a vazão de gás através de um bolhometro com exatidão de $\pm 0,5 \text{ cm}^3$.

A equação utilizada nos cálculos de permeabilidade foi ajustada a partir da Equação 2.1, isolando a variável permeabilidade e convertendo o fluxo de gás coletado no bolhometro das condições de operação (pressão atmosférica e temperatura ambiente) para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP):

$$P = \frac{22.414}{RT} \frac{Vl}{tA} \frac{p_{atm}}{(p_2 - p_1)} \quad (3.13)$$

onde V é o volume de gás, t é o tempo, R é a constante universal dos gases ($6236,56 \text{ cm}^2 \cdot \text{cmHg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura, A é a área da membrana, p_{atm} é a pressão atmosférica, p_2 é a pressão no lado da alimentação e p_1 a pressão no lado do permeado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem o objetivo de apresentar e discutir os resultados obtidos durante as etapas realizadas no presente trabalho. Inicialmente, são apresentados os resultados da montagem da unidade de sorção de gases. Após, são relatados os resultados dos testes preliminares, uma vez que foram importantes para entender a técnica de síntese de membranas e os resultados dos testes em escala de bancada para determinação da permeabilidade e do coeficiente de sorção dos gases nas membranas de PDMS e TAC sintetizadas.

4.1 Sistema de sorção de gases

Como relatado anteriormente, o sistema de sorção foi construído com base na literatura e assim, após fazer o desenho prévio do sistema ilustrado no diagrama da Figura 3.2, constatou-se que os seguintes itens deveriam fazer parte dele:

- célula para amostra;
- célula para armazenamento de gás;
- transdutor de pressão para câmara de amostra (TP02);
- transdutor de pressão para câmara de gás (TP01);
- válvula de admissão de gás do sistema (V01);
- válvula de interligação das células (V02);

- cruzeta para interligação das câmaras.

Para que pouca quantidade de amostra e de gás fosse utilizada durante os experimentos, os volumes V_A , V_B e V_C foram aproximados aos dos apresentados pelos autores Koros e Paul (13,99 cm³, 11,58 cm³ e 6,65 cm³, respectivamente). Dessa forma, para a faixa de temperatura de até 50 °C e de pressão de até 50 atm foi necessário usinar peças em aço inoxidável, que além de permitirem o seu uso nas condições do trabalho poderiam ser mergulhadas em banho de água para o controle da temperatura. Os volumes úteis calculados através das dimensões internas das células foram de 11,94 cm³ para a célula B e de 6,28 cm³ para a célula C. Os desenhos projetados para a confecção das células encontram-se no Apêndice A e a Figura 4.1 mostra fotografias das duas câmaras confeccionadas.

Figura 4.1 – Fotografias da célula de amostra (V_B) e da célula de gás (V_C).



Os transdutores de pressão foram adquiridos da Novus Produtos Eletrônicos Ltda e têm faixa de medição de -1 a 30 bar relativo e erro de no máximo 0,5% sobre o fundo de escala. O sinal de saída de 4 a 20 mA dos transdutores foi coletado e registrado por um registrador virtual FieldLogger. A interface com a porta USB do computador foi feita através do conversor de dados USB-i485 e a configuração e monitoramento dos transdutores de pressão durante os testes, com o software Fieldchart.

4.1.1 Montagem da unidade

Em um primeiro momento, foi necessário definir o tipo de conexões que deveriam ser utilizadas para unir as partes principais do sistema. A opção inicial foi utilizar conectores tipo niple com rosca de ¼", pois as células usinadas apresentam esse tipo de conexão e o sistema

ficaria mais rígido. Para verificar com qual volume aproximado as câmaras ficariam no final da montagem, um cálculo prévio foi realizado a partir dos volumes internos de cada conexão; os dados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Volumes calculados a partir das dimensões internas dos componentes e conexões de 1/4" NPT.

Item	Conexão	Volume (cm ³)
Câmara para amostra (V_B)		
01	Transdutor de pressão P02	0,07
02	Rosca desocupada	1,24
03	Volume da célula de amostra	11,94
04	Niple 1/4" NPT	1,19
05	Metade de válvula 1/4" NPT	1,95
	V _B	16,39
Câmara para gás (V_A)		
06	Metade de válvula 1/4" NPT	1,95
07	Niple 1/4" NPT	1,19
08	Cruzeta conexão 1/4" NPT	3,30
09	Niple 1/4" NPT	1,19
10	Volume da célula de gás (V _C)	6,28
11	Conexão 1/4" NPT x tubo 1/8"	0,71
12	Pedaco de tubo 1/8"	0,14
13	Conexão 1/4" NPT x tubo 1/8"	0,71
14	Luva 1/4" NPT x 1/4" NPT	1,19
15	Transdutor de pressão	0,07
16	Niple 1/4" NPT	1,19
17	Metade de válvula 1/4" NPT	1,95
	V _A	19,88

Nota-se que a razão V_A/V_B obtida por este cálculo foi de 1,2, igual à razão dos equipamentos de Koros e Paul, justificando a escolha desse tipo de conexão para montar o sistema. Além disso, as conexões seriam mais baratas e fáceis de encontrar no mercado. Foram utilizados quatro niples, duas válvulas esfera de passagem plena, uma cruzeta, duas luvas fêmea e dois conectores macho para tubo de 1/8"; todos os itens com rosca de 1/4" e de aço inoxidável 316.

A montagem do sistema foi realizada em etapas, pois foi necessário medir o volume das partes através do enchimento com água destilada. Montou-se primeiramente a célula da

amostra com um niple e a válvula V02, sem o transdutor de pressão P02 para permitir o enchimento com água, como ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Fotografia da câmara para amostra (V_B) do sistema de duplo volume.



O volume V_B obtido foi de $18,27 \text{ cm}^3$. A diferença encontrada entre a medição pelos volumes internos e com enchimento com água pode ter sido ocasionada por erro na estimativa da quantidade de rosca que sobraria ao apertar as peças.

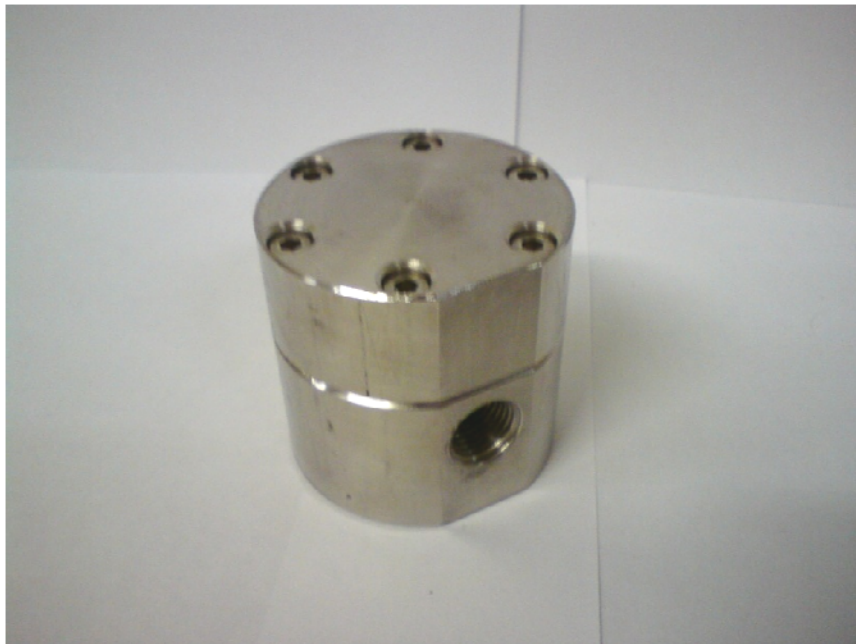
O passo seguinte, como ilustrado na Figura 4.3, foi montar a cruzeta com os niples, o conjunto de conector macho com tubo e luva e a válvula V01. O transdutor P01 foi instalado, perfazendo o volume V_A' com $13,48 \text{ cm}^3$. Este volume ficou muito próximo ao calculado pelo volume interno das conexões.

Figura 4.3 – Fotografia da câmara para gás (V_A') do sistema de duplo volume.



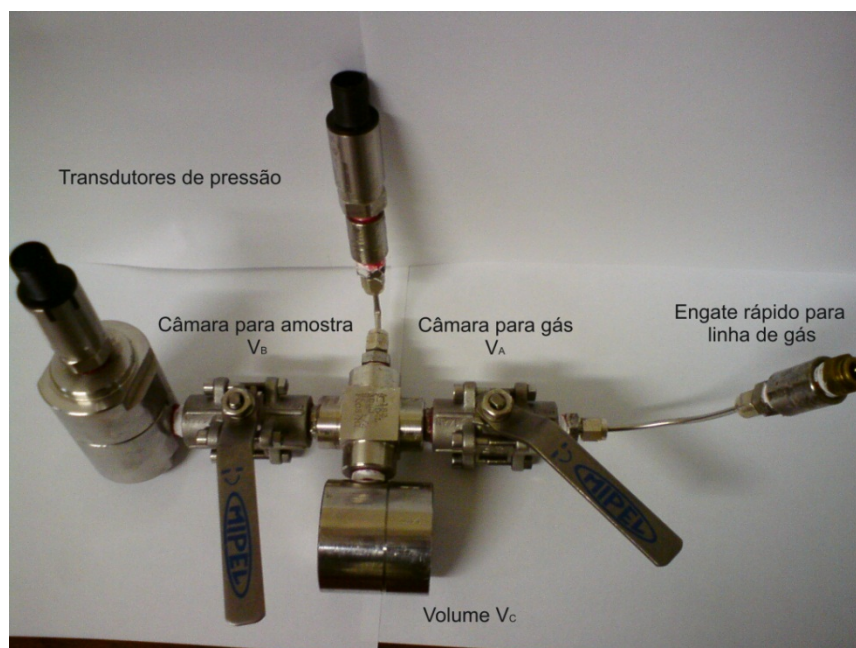
O volume correspondente ao V_C , apresentado na Figura 4.4, também foi medido com água, obtendo-se o valor de $6,89 \text{ cm}^3$. Este valor foi maior que o calculado pelas dimensões internas da célula porque não havia sido contabilizada a rosca na qual é conectada a linha V_A' .

Figura 4.4 – Fotografia do compartimento com volume V_C do sistema de duplo volume.



Após a medição do volume com água, as partes foram conectadas, resultando no sistema ilustrado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Fotografia do sistema de duplo volume montado.



É importante salientar que o sistema todo foi montado e desmontado pelo menos dez vezes devido a vazamentos que ocorreram entre as conexões. Fita teflon foi utilizada nas primeiras montagens, mas não garantiu a vedação. Após várias tentativas, um silicone de cura anaeróbica foi passado por cima da fita teflon em aproximadamente três fios das roscas das conexões. O sistema foi colocado então em uma estufa a vácuo na temperatura ambiente para ajudar na cura do silicone. Os primeiros testes de eficiência de vedação foram realizados com uma pressão de até 14 atm e nenhum vazamento foi constatado durante os primeiros dias de operação; estes testes consistiram na calibração dos transdutores de pressão. Após um descuido no ajuste de temperatura do banho, a temperatura elevou-se de 25 °C para 40 °C, fazendo com que o sistema apresentasse novos pontos de vazamento. Como os únicos pontos de vazamentos ocorreram entre os niples e as válvulas, uma breve investigação em catálogos dos fabricantes das peças foi realizada, descobrindo-se que os niples possuíam roscas do tipo NPT, enquanto nas válvulas eram do tipo BSP. O vendedor que havia garantido a vedação do sistema providenciou a troca das válvulas e o sistema foi montado novamente, seguindo o mesmo procedimento anteriormente descrito.

A troca das válvulas não melhorou a vedação do sistema, que continuou apresentando vazamentos. Desse modo, decidiu-se projetar um novo sistema com conexões do tipo dupla anilha para tubo de aço inoxidável, o que acarretou em um gasto substancialmente maior, chegando a ter o custo triplicado. Para esse segundo sistema foram utilizados: tubo em aço

inoxidável de 1/8", dois conectores macho de 1/4" NPT com dupla anilha para tubo de 1/8", uma cruzeta e duas válvulas com conexões dupla anilha para tubo 1/8". Da mesma forma que para o primeiro sistema, um cálculo aproximado do volume do sistema a partir do volume interno das conexões foi realizado; os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Volumes calculados a partir das dimensões internas dos componentes e conexões de dupla anilha e tubo de 1/8".

Item	Conexão	Volume (cm ³)
Câmara para amostra (V_B)		
01	Transdutor de pressão P02	0,07
02	Rosca desocupada	1,94
03	Volume da célula de amostra	11,94
04	Conexão 1/4"NPT x tubo 1/8"	0,71
05	Pedaço de 5 cm de tubo 1/8"	0,24
06	Metade de válvula anilha tubo 1/8"	0,11
	V _B	15,01
Câmara para gás (V_A)		
07	Metade de válvula anilha tubo 1/8"	0,11
08	Pedaço de 5 cm de tubo 1/8"	0,24
09	Cruzeta conexão anilha tubo 1/8"	0,23
10	Pedaço de 5 cm de tubo 1/8"	0,24
11	Conexão 1/4"NPT x tubo 1/8"	0,71
12	Volume da célula de gás (V _C)	6,28
13	Pedaço de 10 cm de tubo 1/8"	0,48
14	Conexão 1/4"NPT x tubo 1/8"	0,71
15	Luva 1/4"NPT x 1/4"NPT	1,58
16	Transdutor de pressão P01	0,07
17	Pedaço de 65 cm de tubo 1/8"	3,10
18	Metade de válvula anilha tubo 1/8"	0,11
	V _A	13,86

O sistema foi então montado com as novas conexões e também em etapas para a medição do volume com água destilada. A Figura 4.6 ilustra a unidade já montada e os volumes obtidos foram de 16,83 cm³ para a câmara V_B e 13,74 cm³ para a câmara V_A, resultando em uma razão um pouco menor, de 0,82.

O segundo sistema também foi testado quanto aos vazamentos de gás na pressão de 14 atm e não apresentou queda na pressão das duas câmaras por cerca de 70 horas; com este

resultado considerou-se que o sistema estava adequado para os experimentos e poderia ter os volumes determinados pela técnica de expansão de gás.

Figura 4.6 – Fotografia do segundo sistema de duplo volume montado.



Através da técnica de expansão de nitrogênio, utilizou-se inicialmente o volume V_B obtido por enchimento com água como referência para calcular o volume da câmara de gás V_A , fazendo a expansão da câmara B para a câmara A. Como a câmara B apresenta menor quantidade de conexões, assumiu-se que o erro na obtenção do volume com água é menor. As equações utilizadas para o cálculo do volume foram apresentadas na Seção 3.3.3. Após, utilizando como referência o volume V_A calculado e a Equação 3.6, calculou-se o volume V_B fazendo a expansão da câmara A para a câmara B. Os valores obtidos foram: $13,43 \text{ cm}^3$ para o V_A e $16,90 \text{ cm}^3$ para o V_B .

A Tabela 4.3 mostra um resumo dos volumes obtidos pelos três métodos. Nos cálculos dos testes de sorção, utilizaram-se os valores obtidos pela expansão de gás. Pode-se notar que o valor obtido para a razão entre as células V_A e V_B foi menor que a unidade. Porém para não alterar o sistema, decidiu-se utilizá-lo assim, prevendo que seriam necessárias mais inserções de gás para obter pressões de equilíbrio mais elevadas.

Tabela 4.3 – Volumes do segundo sistema montado calculados pelos diferentes métodos.

	Estimado pelo volume interno das conexões	Água	N ₂
V _A (cm ³)	13,86	13,74	13,43 ± 0,10
V _B (cm ³)	15,01	16,83	16,90 ± 0,19
V _C (cm ³)	6,28	6,89	-
Razão V _A /V _B	0,92	0,82	0,79
Razão V _C /V _A	0,50	0,50	0,51

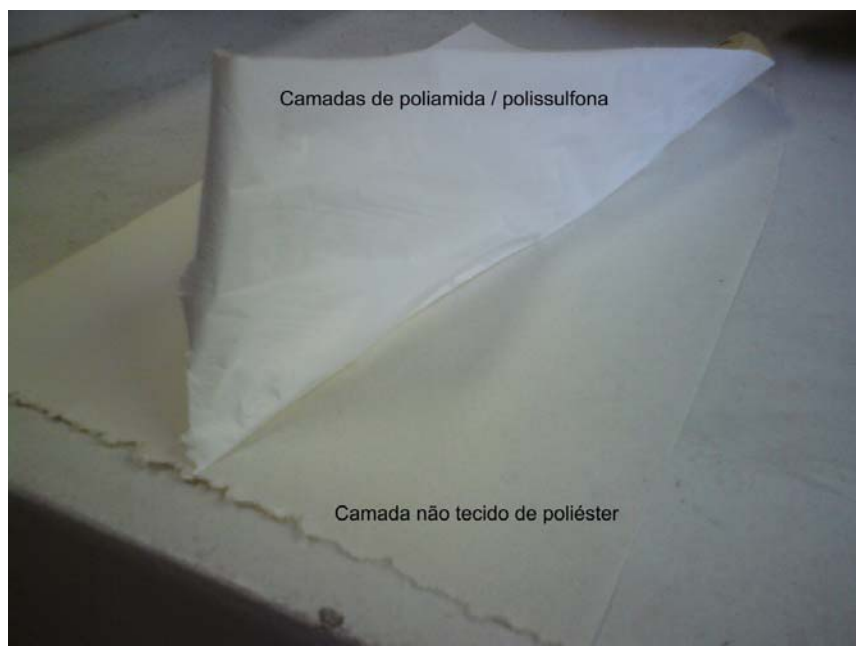
4.2 Testes preliminares para definição do suporte e condições de síntese

A síntese de membranas através do espalhamento de uma solução polimérica e da inversão de fases é uma técnica influenciada por inúmeros parâmetros e requer alguns cuidados que foram aprendidos e melhorados durante o desenvolvimento do trabalho. Os testes preliminares possibilitaram estudar e avaliar as técnicas empregadas e os seus resultados são apresentados e discutidos nesta seção.

4.2.1 Escolha da camada suporte

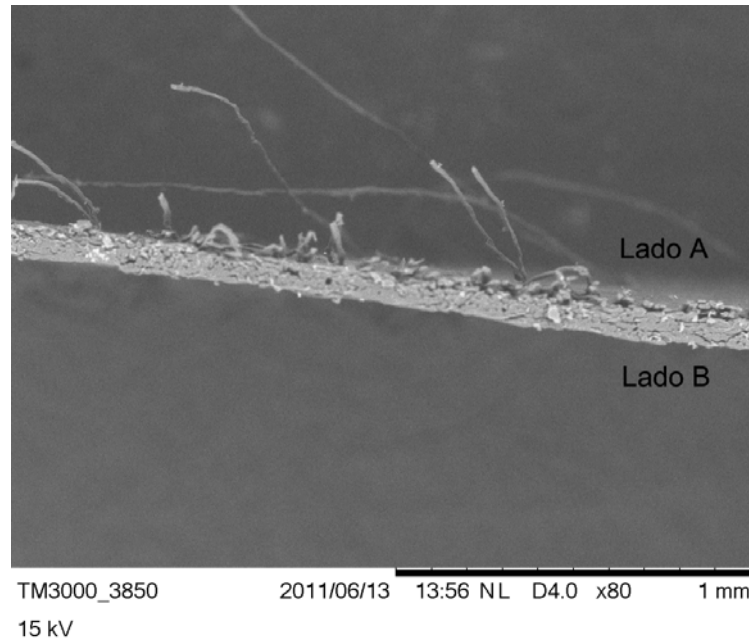
O não tecido de poliéster foi escolhido inicialmente por causa da sua elevada resistência mecânica, térmica e química. As camadas de poliamida/polissulfona são facilmente separadas da camada de poliéster, a qual não oferece resistência ao fluxo dos gases, desta forma, mostrou-se interessante para a deposição de uma nova membrana/camada seletiva. Na Figura 4.7 é possível observar as camadas parcialmente separadas.

Figura 4.7 – Fotografia de uma membrana de OI com a camada de poliamida/polissulfona separada da camada de poliéster.



Para as primeiras membranas sintetizadas, tanto as de PDMS quanto as de TAC, os resultados dos testes de permeabilidade mostraram fluxos muito elevados e baixa seletividade aos gases, indicando que poderiam existir defeitos no filme seletivo. Visualmente, após remover a camada de poliéster da membrana de OI foi possível notar que algumas fibras do suporte ficaram levantadas e salientes no lado em que a camada de poliamida/polissulfona foi retirada. Deduz-se que essas fibras atrapalharam o espalhamento da solução polimérica, funcionando como defeitos ou mesmo criando canais de escoamento preferencial para os gases, aumentando o fluxo e reduzindo a seletividade da membrana. A Figura 4.8 mostra uma fotomicrografia em MEV da seção transversal do suporte, na qual se observa o desprendimento de algumas fibras do suporte.

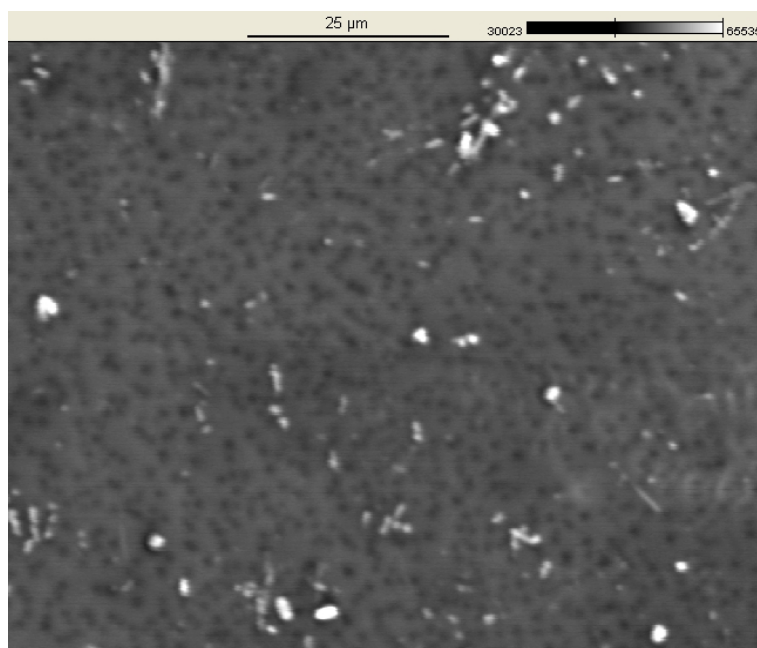
Figura 4.8 – Fotomicrografia da seção transversal do não tecido de poliéster utilizado como suporte.



Legenda: Lado A – topo do suporte onde estava a camada seletiva da membrana de OI.
Lado B – fundo do suporte.

Para evitar que as fibras atrapalhassem o espalhamento da solução polimérica, o Lado B, que corresponde ao fundo do suporte, foi utilizado para a deposição das novas camadas seletivas. Ainda, conforme mencionado na seção de Materiais e Métodos, um segundo espalhamento foi adotado para cobrir as imperfeições do primeiro.

O segundo suporte escolhido para a deposição da camada seletiva, uma membrana de ultrafiltração com massa molar de corte de 50 kDa, foi analisado quanto à morfologia e à permeseletividade dos gases. Como é possível notar na fotomicrografia da Figura 4.9, a membrana de UF apresenta poros uniformemente distribuídos, o que possibilita a deposição de uma camada seletiva mais fina. Os resultados de permeabilidade dos gases através da membrana de UF, assim como ocorreu para o não tecido de poliéster, mostraram fluxos elevados e nenhuma seletividade.

Figura 4.9 – Fotomicrografia da superfície da membrana de UF de 50 kDa.

Energia utilizada de 10 kV. Aumento de 1300x.

4.2.2 Preparo das soluções poliméricas e espalhamento

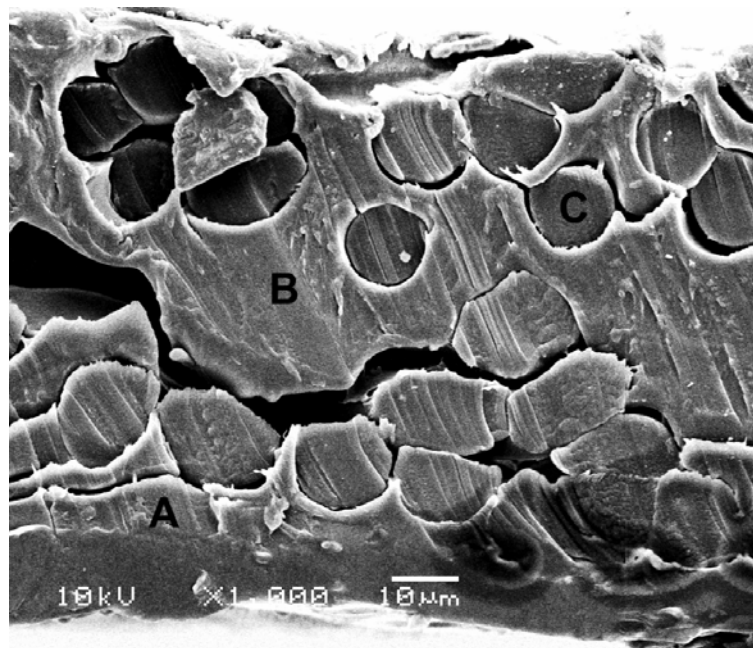
O preparo de uma solução polimérica é bastante dependente da formulação utilizada, pois cada polímero possui solubilidade diferente nos diferentes solventes utilizados. Comparando-se as soluções de PDMS e de TAC, a primeira foi preparada mais facilmente, uma vez que o PDMS já está dissolvido em tolueno na sua forma comercial (silicone Dehesive 942) e assim bastou cerca de 5 horas para dissolver o silicone no solvente. Como o tolueno possui ponto de ebulição mais elevado que o clorofórmio (110,6 °C contra 61,5 °C) leva mais tempo para evaporar na temperatura ambiente, tornando mais fácil o espalhamento da solução de PDMS. A solução polimérica de TAC, por sua vez, necessitou de ao menos 18 horas para a completa dissolução dos “pellets” no clorofórmio. A utilização de uma coluna de condensação com água de resfriamento a 15 °C foi suficiente para reduzir a pressão de vapor do sistema, impedindo a evaporação do clorofórmio durante o tempo de dissolução. A eficácia do método foi comprovada fazendo-se medições da massa do frasco com a solução, que não apresentou variações durante o tempo de dissolução. Ainda, para facilitar a operação de espalhamento da solução de TAC, um leve aquecimento da solução, da placa de vidro e da membrana suporte, logo antes do espalhamento, foi necessário.

Observou-se que a velocidade de espalhamento pode influenciar na qualidade do filme obtido, pois se esta for muito rápida a solução polimérica tem maior dificuldade em passar

entre a fenda extensor/suporte, resultando em um filme não uniforme. Por outro lado, se a velocidade de espalhamento for muito lenta, a solução tem tempo de entrar nos poros do suporte, aumentando a espessura da camada densa.

Ao utilizar um suporte seco de poliéster, a solução polimérica também penetra pelos poros; a Figura 4.10 mostra a seção transversal de uma membrana cujo filme foi espalhado sobre um suporte seco, mostrando regiões internas do suporte onde ocorreram infiltrações da solução polimérica da camada seletiva. O aumento da espessura da camada densa provoca inevitavelmente a redução drástica no fluxo, uma vez que o fluxo é inversamente proporcional à espessura da membrana.

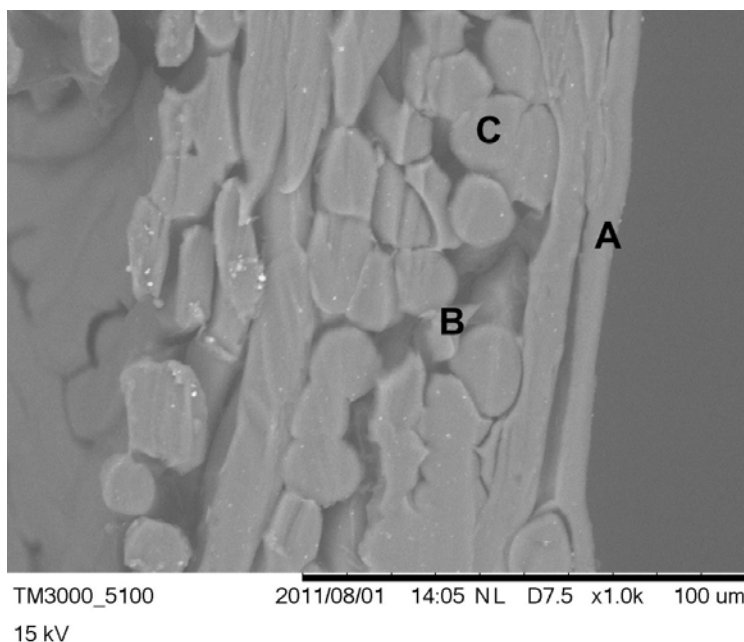
Figura 4.10 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de TAC sintetizada sobre o não tecido de poliéster seco.



Legenda: A: Camada seletiva de TAC. B: TAC entre as fibras do suporte. C: Fibras do suporte de poliéster.

Para evitar que a solução polimérica penetrasse nos poros do suporte, este foi umedecido com água destilada antes do espalhamento, pois a água dentro dos poros faz com que a solução entre em contato apenas com a parte superficial do suporte, resultando em uma camada seletiva mais uniforme e menos espessa, como se pode notar na Figura 4.11. Apesar de a água poder funcionar como um não solvente e promover a precipitação mais rápida da fase polimérica, esse comportamento não foi observado nas membranas sintetizadas.

Figura 4.11 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de TAC sintetizada sobre o não tecido de poliéster umedecido com água destilada.



Legenda: A – Camada seletiva de TAC. B – TAC entre as fibras do suporte. C – Fibras do suporte de poliéster.

Apesar de umedecer o não tecido de poliéster com água, nota-se que ainda há uma quantidade de polímero da camada seletiva entre as fibras, o que pode ter sido ocasionado pela pressão exercida pelo extensor ao efetuar o espalhamento, fazendo com que a solução polimérica expulsasse parte da água. Este fato mostra que este tipo de suporte não é conveniente, como poderia ser esperado pelo fato de sua estrutura ser muito aberta, para a aplicação direta de uma camada seletiva extremamente fina dos polímeros utilizados e seria necessário primeiramente sintetizar uma camada de membrana assimétrica com poros uniformemente distribuídos ao longo da superfície.

Devido aos problemas relatados, a escolha da membrana de UF com distribuição uniforme de poros pareceu ser mais conveniente para o espalhamento de uma camada seletiva mais fina. As imagens das membranas sintetizadas com esse suporte serão mostradas mais adiante.

4.3 Caracterização das membranas

Através de testes em bancada, buscou-se avaliar as propriedades das membranas sintetizadas com relação à permeabilidade e à solubilidade dos gases N₂, CO₂ e CH₄ e também à seletividade ideal.

4.3.1 Permeação de gases puros

A permeação aos gases puros foi determinada para quase todas as membranas sintetizadas, sendo aqui apresentados os resultados mais relevantes obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Para facilitar o entendimento e a comparação entre as membranas ao longo da discussão, elas serão nomeadas como mostra a Tabela 4.4.

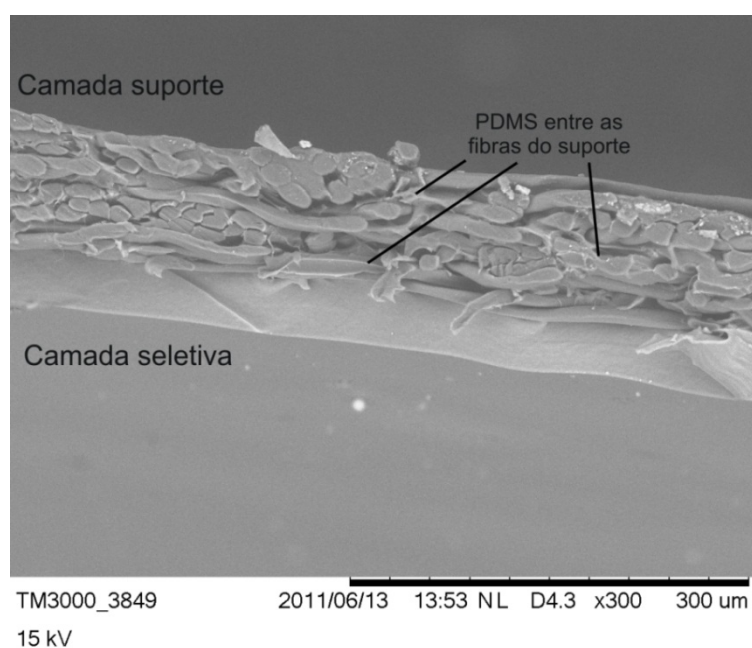
Tabela 4.4 – Nomenclatura adotada para as membranas sintetizadas e o seu significado.

Nome da membrana	Significado
2x020PDMS15/Pester	Espessura: dois espalhamentos de 0,20 mm Solução polimérica: 15% em massa de PDMS Suporte: não tecido de poliéster
2x005PDMS15/Pester	Espessura: dois espalhamentos de 0,05 mm Solução polimérica: 15% em massa de PDMS Suporte: não tecido de poliéster
2x010TAC3/Pester	Espessura: dois espalhamentos de 0,10 mm Solução polimérica: 3% em massa de TAC Suporte: não tecido de poliéster
1x020PDMS15/UF	Espessura: um espalhamento de 0,20 mm Solução polimérica: 15% em massa de PDMS Suporte: membrana de ultrafiltração
1x005PDMS15/UF	Espessura: um espalhamento de 0,05 mm Solução polimérica: 15% em massa de PDMS Suporte: membrana de ultrafiltração
1x020TAC5/UF	Espessura: um espalhamento de 0,20 mm Solução polimérica: 5% em massa de TAC Suporte: membrana de ultrafiltração
1x050TAC1/UF	Espessura: um espalhamento de 0,50 mm Solução polimérica: 1% em massa de TAC Suporte: membrana de ultrafiltração

Membrana 2x020PDMS15/Pester

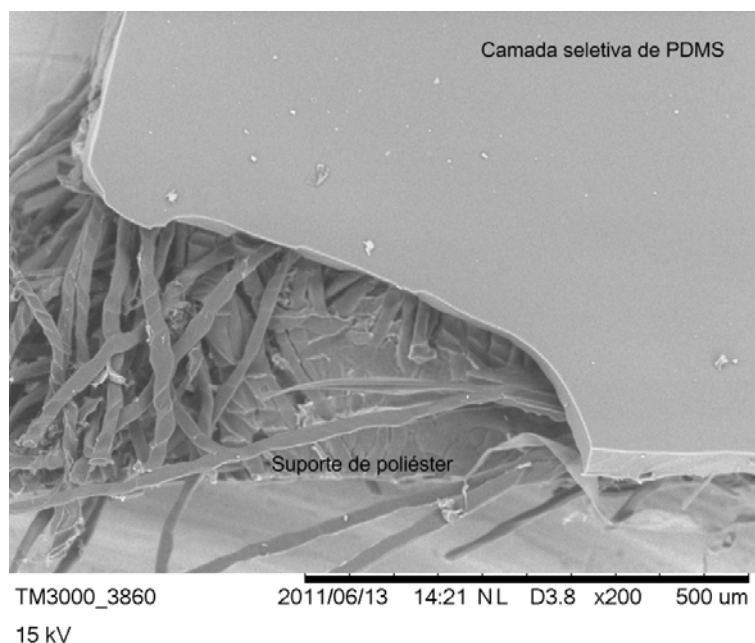
A membrana 2x020PDMS15/Pester foi a primeira a ser sintetizada com dois espalhamentos da solução polimérica, com intervalo de 10 minutos entre os dois. Como comentado na seção de Materiais e Métodos, o segundo espalhamento serviu para cobrir as imperfeições do primeiro, uma vez que as membranas com apenas um espalhamento sobre o não tecido de poliéster não foram seletivas aos gases. O objetivo foi alcançado, pois a seletividade ideal da membrana ficou em 6,9 para o par CO_2/N_2 e em 2,7 para o par CO_2/CH_4 . Entretanto, fluxo significativo dos gases foi observado apenas para pressões acima de 6 atm e com valores muito abaixo dos reportados na literatura, que variam de 3500 a 500 Barrer para o CO_2 e de 1000 a 1500 Barrer para o CH_4 . Isso se deve ao fato da camada seletiva da membrana ser bastante espessa - cerca de $45\ \mu\text{m}$ - e ainda, haver regiões preenchidas pelo polímero PDMS entre as fibras do suporte, o que resultou em um valor ainda maior de espessura. Cabe salientar que, aparentemente, a penetração da solução polimérica entre as fibras do suporte não ocorre em toda a extensão da membrana, havendo regiões com maior quantidade de PDMS entre as fibras. Na Figura 4.12 é apresentada uma fotomicrografia da seção transversal da membrana 2x020PDMS15/Pester, na qual este resultado pode ser observado.

Figura 4.12 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 2x020PDMS15/Pester.



Na Figura 4.13 apresenta-se a fotomicrografia da superfície da membrana, que foi tirada propositalmente no canto da amostra para evidenciar a diferença entre as camadas. Nota-se que a camada seletiva apresenta superfície íntegra e bastante regular.

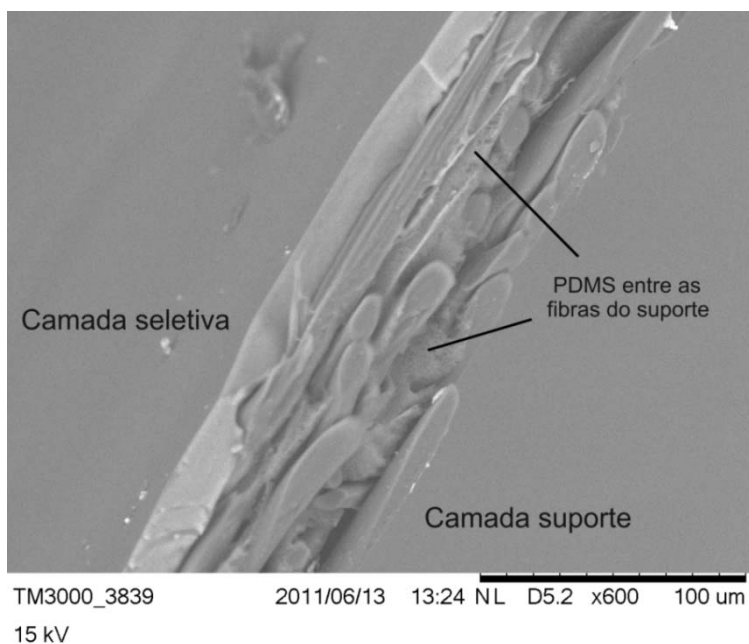
Figura 4.13 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x020PDMS15/Pester.



A análise dos resultados levou à conclusão de que os espalhamentos deveriam ser feitos com menor espessura. Desse modo, no próximo caso são mostrados os resultados de uma membrana obtida a partir de espalhamentos menos espessos, realizados na tentativa de reduzir a espessura final da camada seletiva.

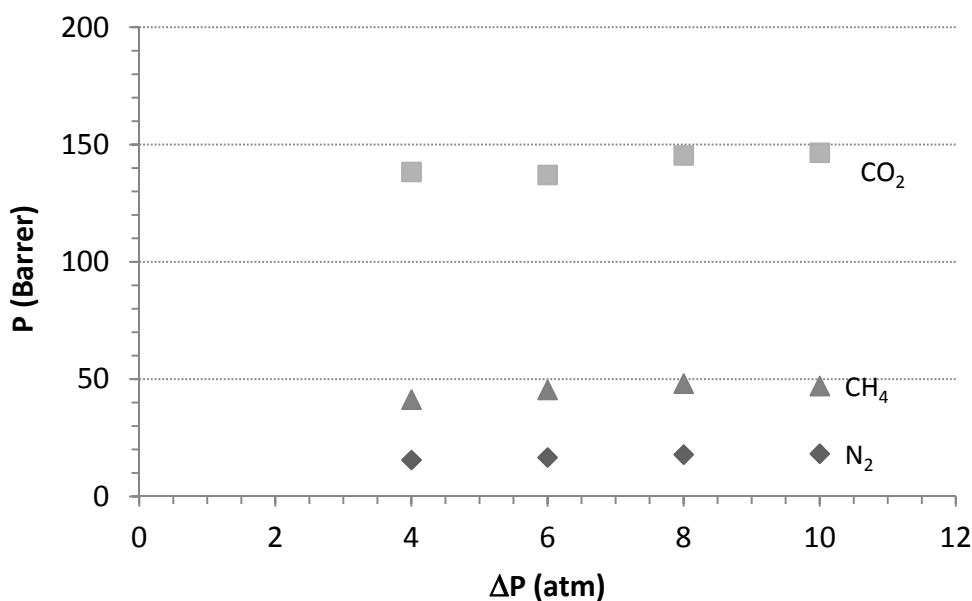
Membrana 2x005PDMS15/Pester

A membrana apresentada na Figura 4.14 foi obtida da mesma maneira que a membrana 2x020PDMS15/Pester, alterando somente as espessuras de espalhamento para 0,05 mm. O resultado foi uma camada seletiva com cerca de 15 μm , mas também é possível notar que entre as fibras do suporte existe uma quantidade de polímero considerável, o que pode ter prejudicado o desempenho da membrana com relação à permeabilidade.

Figura 4.14 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 2x005PDMS15/Pester.

De quatro pedaços diferentes da mesma membrana testados, apenas um apresentou seletividade, chegando à média de 8,3 para o par CO_2/N_2 e 3,1 para o par CO_2/CH_4 . O valor do par CO_2/CH_4 está próximo aos valores reportados por Sadrzadeh, Shahidi e Mohammadi, (2010) e Sadrzadeh *et al.*, (2010) que variam entre 2,9 e 3,5. Na Figura 4.15 estão apresentados os resultados de permeabilidade em função da pressão para os gases N_2 , CO_2 e CH_4 ; é importante ressaltar que a permeabilidade da membrana ao CO_2 ficou em aproximadamente 140 Barrer, o que caracteriza um valor bem abaixo dos apresentados pelos referidos autores.

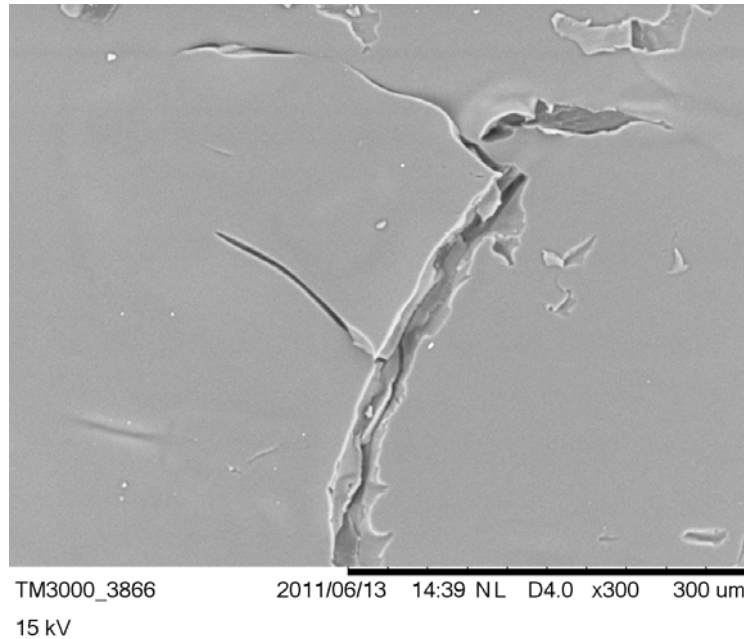
Figura 4.15 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N_2 , CO_2 e CH_4 na membrana 2x005PDMS15/Pester.



Se os resultados forem expressos em GPU, têm-se os valores de 1,0, 9,5 e 3,0 GPU para as permeâncias do N_2 , CO_2 e CH_4 , respectivamente; esses estão próximos aos obtidos por de Sá (2007) na faixa de temperatura de 20 a 22 °C e indicam que a camada de PDMS da membrana sintetizada é mais espessa que 15 μm . No Apêndice B encontra-se a tabela com os resultados detalhados.

A Figura 4.16 mostra uma imagem da superfície da membrana na qual se pode perceber uma rachadura na camada seletiva. A imagem foi tirada do centro da amostra e indica que este tipo de problema pode ocorrer também com as amostras utilizadas nos experimentos de permeabilidade, uma vez que o cuidado no manuseio delas é praticamente o mesmo. Esta pode ser a justificativa para o fato de que apenas uma das amostras testadas apresentou seletividade: a camada seletiva é fina, pode rachar durante o seu manuseio.

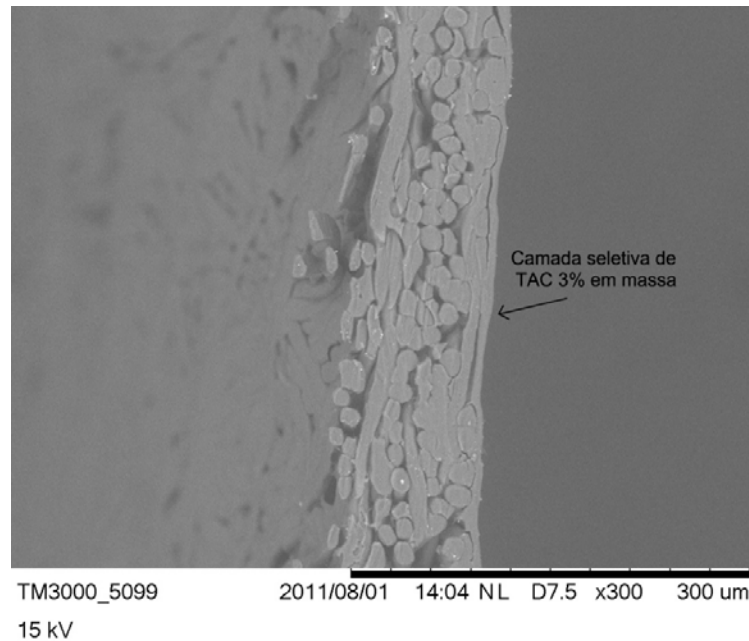
Figura 4.16 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x005PDMS15/Pester.



Membrana 2x010TAC3/Pester

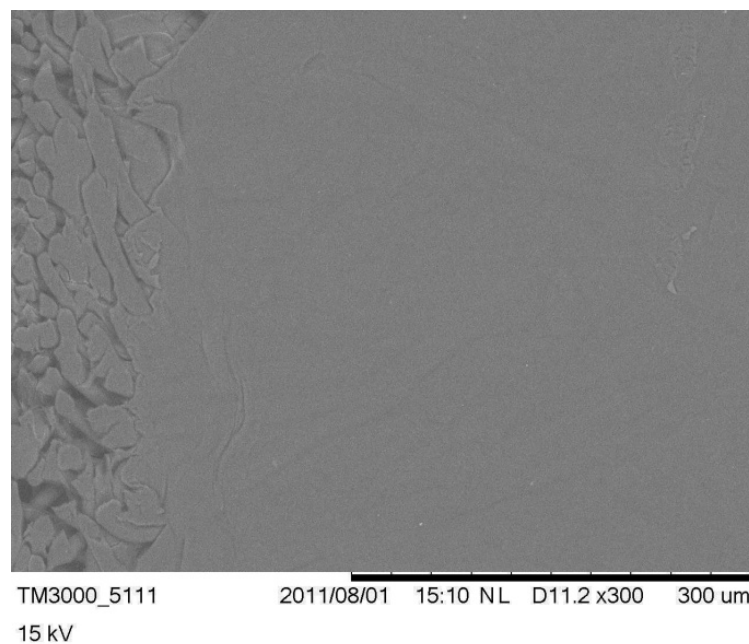
A membrana 2x010TAC3/Pester apresentada na Figura 4.17 foi obtida a partir de uma solução polimérica contendo 3% em massa do polímero. Foram feitos dois espalhamentos de espessura 0,10 mm com intervalo de 5 minutos sobre o não tecido de poliéster umedecido com água destilada. Apesar de umedecer o suporte, a solução polimérica penetrou por entre as fibras, resultando em uma camada seletiva não uniforme e sem espessura determinada.

Figura 4.17 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 2x010TAC3/Pester.



A Figura 4.18 mostra uma imagem da superfície da mesma membrana com aumento de 300x. Na imagem observa-se o suporte fibroso, intencionalmente mostrado para poder identificar melhor a camada seletiva.

Figura 4.18 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x010TAC3/Pester com 300x de aumento.

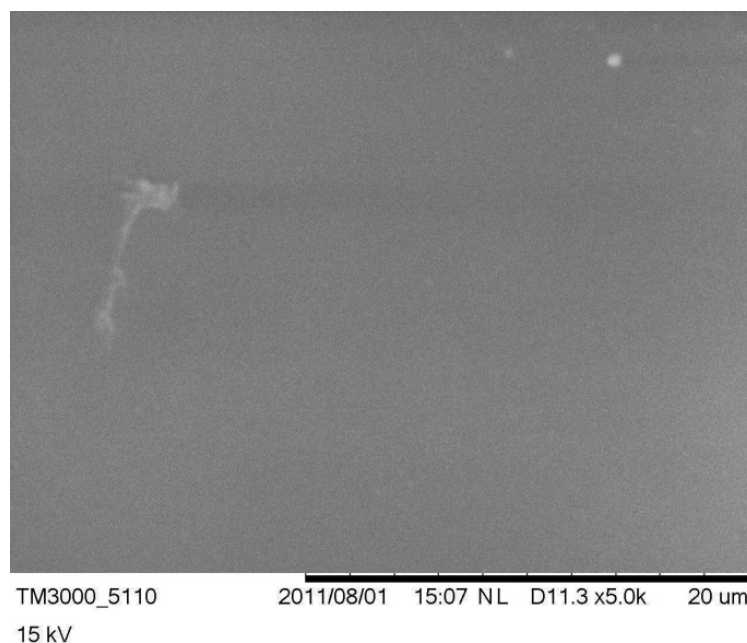


A Figura 4.19, com 5000x de aumento mostra também que a superfície é uniforme e sem imperfeições ou poros que poderiam causar diminuição da seletividade da membrana.

Para dois testes realizados com pedaços diferentes da mesma membrana e na faixa de temperatura de 19 a 20 °C, os resultados mostraram diferenças no comportamento da permeância com o aumento da pressão transmembrana de 1 para 6 atm. Para um, ocorreu leve aumento na permeância dos três gases, enquanto que para outro ocorreu diminuição. Não é possível saber qual dos resultados é o correto, porém para a faixa de pressão testada o comportamento esperado seria a diminuição da permeância com o aumento da pressão para o CO₂ e constância ou leve diminuição da permeância para o N₂ e o CH₄.

Outro teste foi realizado na faixa de temperatura de 25 a 27 °C e houve um aumento de até 55% no fluxo dos gases e queda na permeância com o aumento da pressão. Contudo, não é possível afirmar que apenas o aumento da temperatura tenha provocado o aumento no fluxo, pois mesmo sendo uma amostra da mesma membrana, ela pode apresentar variações nas propriedades de permeação. Nesse caso, seria necessário fazer um novo teste com o a mesma amostra de membrana em uma faixa de temperatura mais baixa para confirmar o resultado.

Figura 4.19 – Fotomicrografia da superfície da membrana 2x010TAC3/Pester com 5000x de aumento.



Os fluxos dos gases dos três experimentos foram muito maiores que os reportados na literatura - permeância acima de 500 GPU nos experimentos contra 0,2 GPU da literatura (SADA *et al.*, 1990) - e a seletividade ideal obtida para os pares de gases CO₂/N₂ e CO₂/CH₄

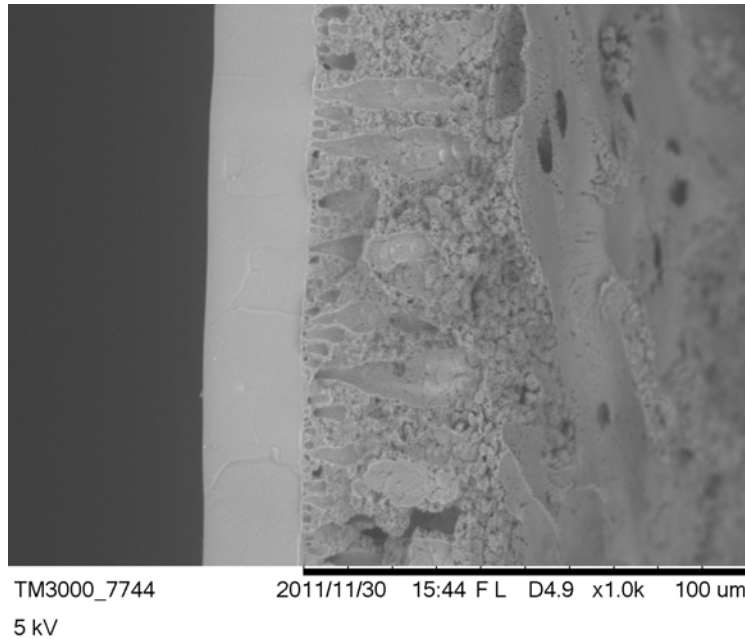
variou entre 0,5 e 1,0. Estes valores sugerem que o transporte dos gases através da camada seletiva ocorreu através da Difusão de Knudsen, no qual a taxa de transporte dos gases é inversamente proporcional ao quadrado da sua massa molar (BAKER, 2004), o que indicaria que a camada seletiva possui poros com diâmetros do mesmo tamanho ou menores que o caminho livre médio das moléculas, sendo ineficiente para este tipo de aplicação.

Os resultados apresentados pelas membranas sintetizadas sobre o não tecido de poliéster não foram satisfatórios com relação à permeabilidade dos gases. Como já comentado anteriormente, seria necessário primeiramente sintetizar sobre o não tecido uma nova membrana assimétrica integral com superfície porosa uniforme e depois sobre esta, uma camada seletiva densa. Desse modo, buscou-se fazer as novas sínteses utilizando a membrana de UF como suporte. Os resultados são expostos a seguir.

Membrana 1x020PDMS15/UF

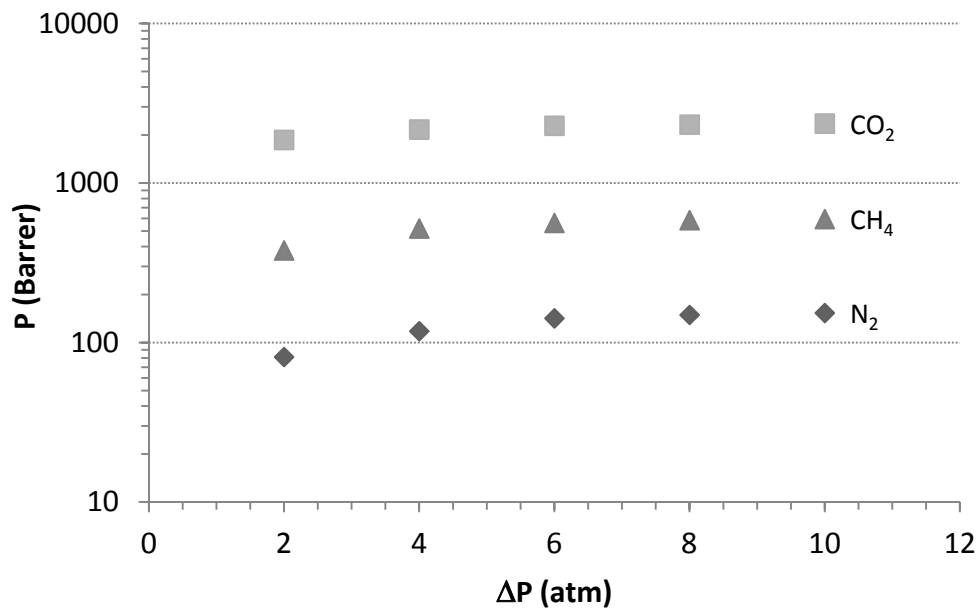
A membrana 1x020PDMS15/UF foi sintetizada com um único espalhamento da solução polimérica contendo 15% em massa de PDMS com 0,20 mm de espessura sobre a membrana de ultrafiltração seca. Para este suporte, não foi necessário fazer o umedecimento com água e nem dois espalhamentos da solução polimérica, uma vez que ele apresenta superfície com poros pequenos e uniformemente distribuídos. Como se pode verificar na Figura 4.20, que representa uma fotomicrografia da seção transversal da membrana, a camada seletiva ficou uniforme e com cerca de 25 μm de espessura.

Figura 4.20 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x020PDMS15/UF.



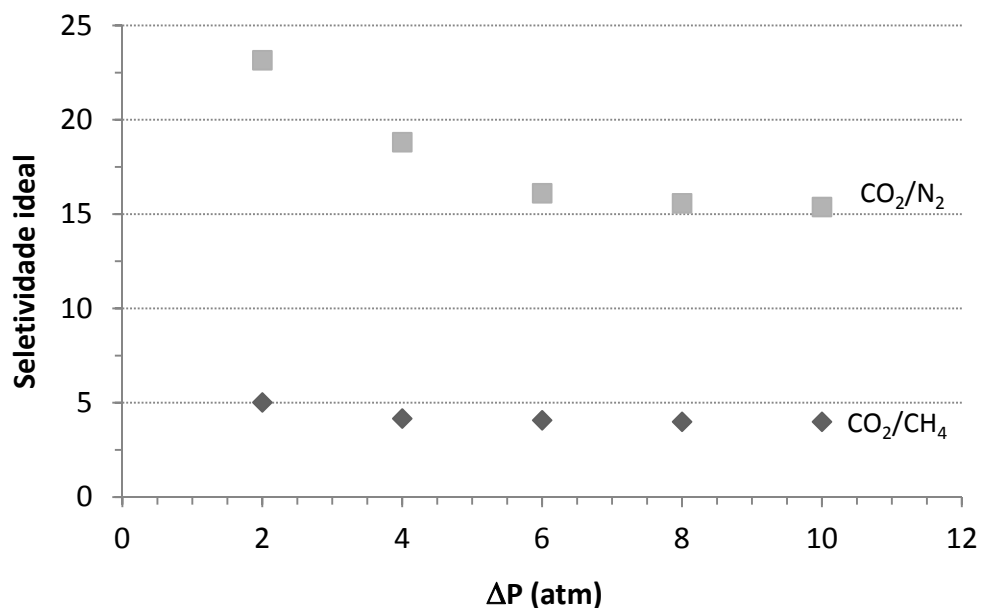
A permeabilidade dos gases na membrana em função da pressão é apresentada na Figura 4.21. A permeabilidade apresenta um leve aumento com a elevação da pressão transmembrana de 2 a 6 atm e mantém-se praticamente constante até 10 atm. Este comportamento não é semelhante ao apresentado no Capítulo 2 (Fundamentação teórica e Revisão bibliográfica), mas isto ocorreu porque os gases possuem condensabilidade menor que vapores orgânicos, mostrando um comportamento mais próximo do ideal para a faixa de pressão considerada. Além disso, os resultados estão na mesma ordem de grandeza que os apresentados nos trabalhos de Sadrzadeh, Shahidi e Mohammadi, (2009) e de Sadrzadeh *et al.*, (2009). No Apêndice B encontram-se as tabelas com os resultados detalhados.

Figura 4.21 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N_2 , CO_2 e CH_4 na membrana 1x020PDMS15/UF.



A seletividade ideal em função da pressão transmembrana é apresentada na Figura 4.22 e para o par de gases CO_2/N_2 houve maior redução do que para o par CO_2/CH_4 , possivelmente relacionada à maior diferença existente entre as solubilidades e difusividades dos gases do primeiro par. Ao elevar a pressão, aumenta-se a condensabilidade (coeficiente de solubilidade) do CO_2 que levaria a um aumento da seletividade devido à solubilidade. Porém, ao mesmo tempo o coeficiente de difusividade do N_2 é aumentado, provocando aumento da permeabilidade do gás e conseqüentemente diminuição da seletividade ideal da mistura binária.

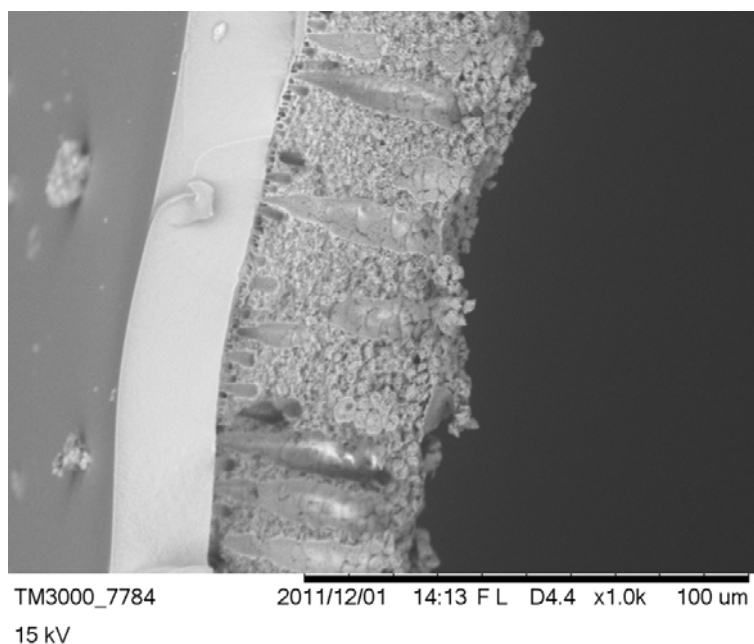
Figura 4.22 – Efeito da pressão transmembrana na seletividade ideal aos pares de gases CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 da membrana 1x020PDMS15/UF.



Como os resultados dos testes com esta membrana foram melhores que os apresentados anteriormente, uma nova síntese com menor espessura sobre a membrana de ultrafiltração foi realizada.

Membrana 1x005PDMS15/UF

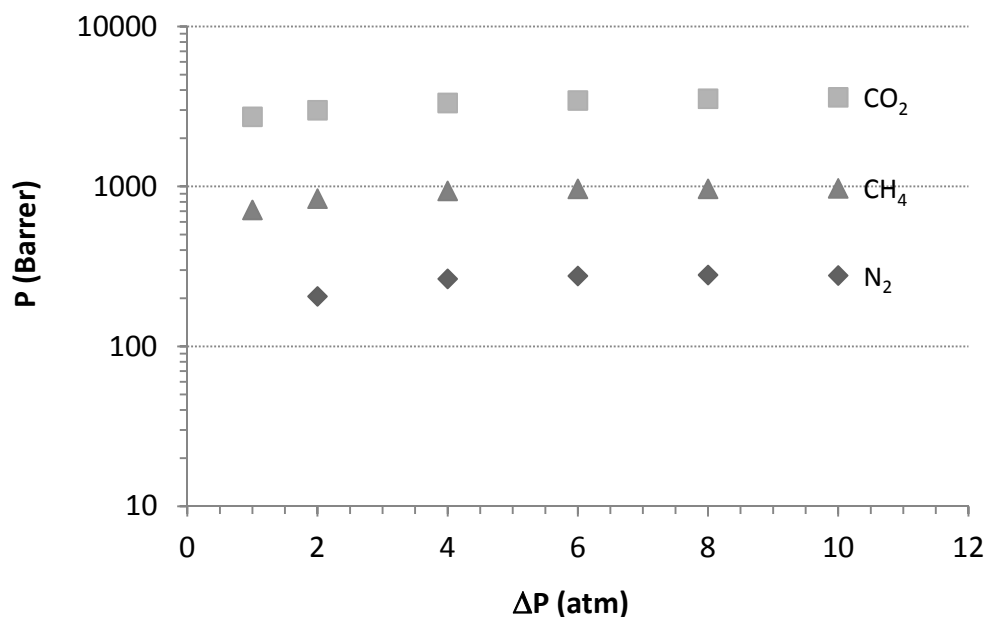
A fotomicrografia da membrana 1x005PDMS15/UF está apresentada na Figura 4.23. Esta membrana foi sintetizada da mesma forma que a anterior, mas utilizando a espessura de 0,05 mm para o espalhamento. Como se pode verificar na imagem, a camada seletiva é uniforme e apresenta também cerca de 25 μm de espessura.

Figura 4.23 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x005PDMS15/UF.

Apesar da variação da espessura de espalhamento de 0,20 mm para 0,05 mm, não houve mudança na espessura da camada seletiva da membrana. Uma das explicações para o fato pode ser dada se levarmos em consideração a evaporação de solvente do silicone (solução mãe com 30% de PDMS) que ocorreu durante o intervalo de três meses em que as duas membranas foram sintetizadas, podendo-se notar inclusive, um aumento da sua viscosidade. Neste caso, a solução polimérica preparada para a síntese desta membrana possivelmente apresentou uma concentração de PDMS maior do que os 15% em massa que não pode ser calculada. Também, seria possível acreditar que tivesse ocorrido erro operacional na hora do espalhamento da solução polimérica, porém os resultados de permeabilidade da membrana, mostrados em função da pressão na Figura 4.24, indicam que ela apresenta maior permeabilidade que a membrana 1x020PDMS15/UF, mesmo apresentando a mesma espessura. O aumento na permeabilidade chega a 150% para o N₂, a 60% para o CO₂ e a 120% para o CH₄ e pode ter sido ocasionado pela possível diminuição do grau de reticulação do polímero, uma vez que a quantidade em massa de catalisador adicionada por massa de PDMS ficou menor do que a utilizada nas outras membranas (0,1% em massa). No Apêndice B encontram-se as tabelas com os resultados detalhados.

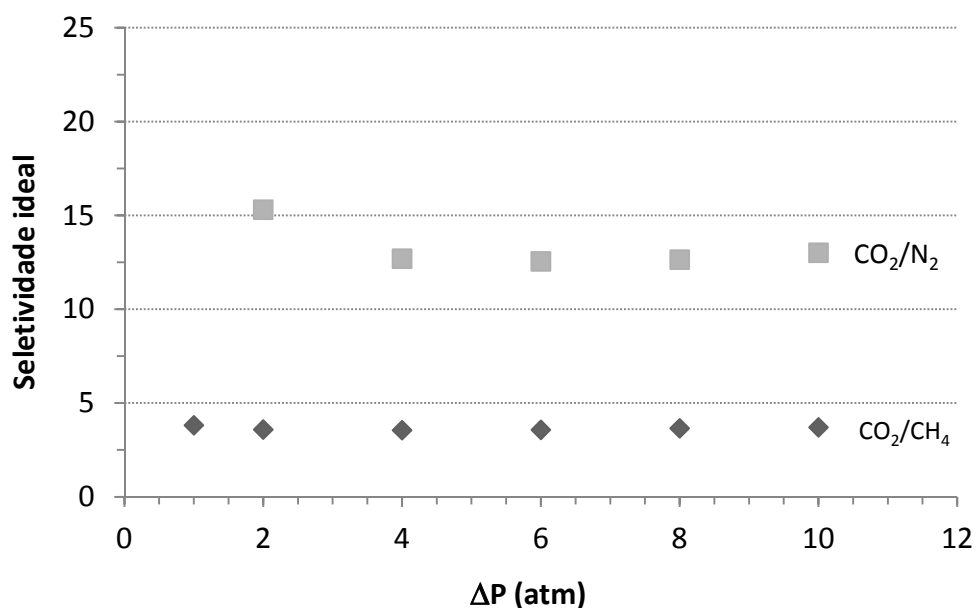
Mesmo apresentando camada seletiva com espessura maior do que a esperada, a permeabilidade dos gases nesta membrana foi satisfatória e semelhante aos dados encontrados na literatura.

Figura 4.24 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N_2 , CO_2 e CH_4 na membrana 1x005PDMS15/UF.



A Figura 4.25 apresenta o efeito da pressão transmembrana na seletividade ideal aos pares de gases CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 da membrana 1x005PDMS15/UF. A seletividade ideal, como consequência da redução da reticulação do polímero, foi reduzida com relação à obtida para a membrana 1x020PDMS15/UF. Ainda, apresentou leve diminuição com o aumento da pressão, como se pode verificar na Figura 4.25.

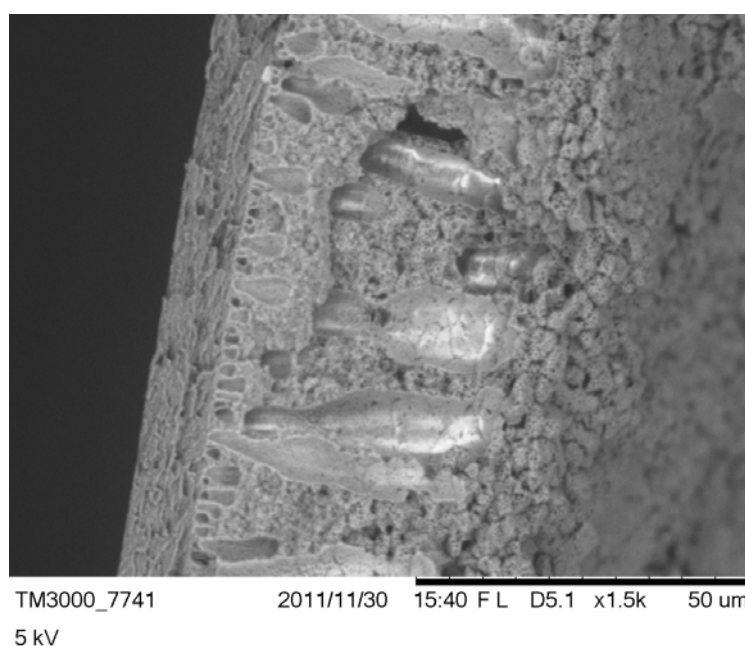
Figura 4.25 – Efeito da pressão transmembrana na seletividade ideal aos pares de gases CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 da membrana 1x005PDMS15/UF.



Membrana 1x020TAC5/UF

A fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x020TAC5/UF está apresentada na Figura 4.26. Ao utilizar como suporte a membrana de ultrafiltração seca para a deposição da solução de TAC contendo 5% em massa do polímero, houve uma grande melhora com relação à uniformidade da camada seletiva. Constatou-se que, mesmo não umedecendo o suporte, a solução polimérica não penetrou nos poros, resultando em uma camada seletiva de espessura constante e íntegra, com aproximadamente 15 μm de espessura.

Figura 4.26 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x020TAC5/UF.

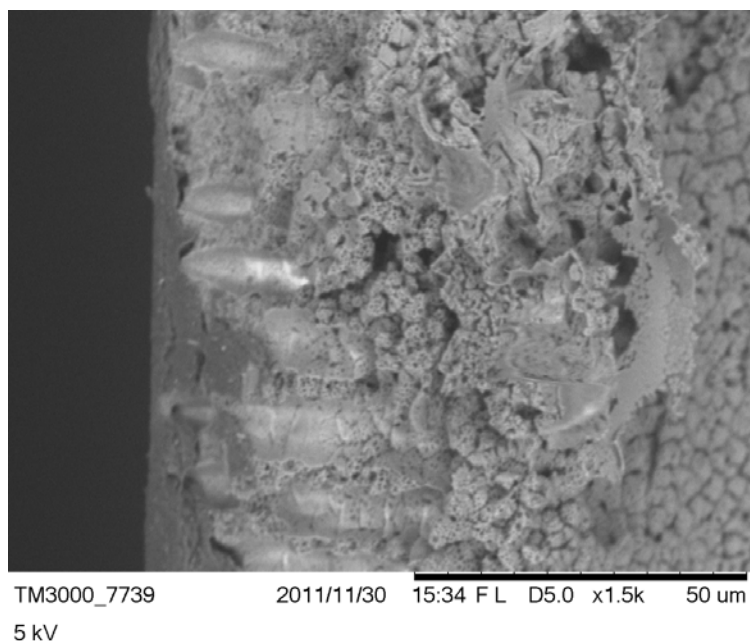


A membrana 1x020TAC5/UF foi testada quanto à permeabilidade dos três gases (N_2 , CO_2 e CH_4). Porém, mesmo na pressão máxima suportada pelo sistema de bancada (10 atm), a membrana não apresentou qualquer indicativo de fluxo dentro das condições testadas. Como a membrana densa foi sintetizada a partir de um único solvente e ainda submetida à secagem em estufa, acredita-se que o filme produzido possui elevado grau de cristalinidade, o qual parece ser uma característica intrínseca do processo utilizado (KESTING, 1985). Os cristalitos na matriz polimérica agem como reticulantes físicos, que previnem a membrana do fenômeno de inchamento, mas ao mesmo tempo reduzem a permeabilidade dos gases (SRIDHAR; SMITHA; AMINABHAVI, 2007). Apesar de o filme polimérico possivelmente ser altamente cristalino devido às condições de sua formação, um novo filme foi sintetizado a partir de uma solução contendo 1% em massa de polímero.

Membrana 1x050TAC1/UF

A membrana 1x050TAC1/UF foi sintetizada com uma solução contendo apenas 1% em massa de TAC, sobre o suporte seco de ultrafiltração. Por ter uma concentração muito baixa de polímero, a espessura de espalhamento foi aumentada para que, após a evaporação do solvente, a camada seletiva ficasse íntegra. O espalhamento da solução foi feito com espessura de aproximadamente 0,50 mm, passando as extremidades do extensor com 0,20 mm sobre três folhas de papel com 0,10 mm sobrepostas. Durante o espalhamento desta solução, percebeu-se que por ser pouco viscosa, a solução molhou mais o suporte, penetrando através dos poros. Na fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x050TAC1/UF apresentada na Figura 4.27, nota-se que a camada mais escura, correspondente à camada seletiva, apresenta pontos mais espessos e que os poros superficiais do suporte, que antes podiam ser vistos na Figura 4.26, não aparecem mais.

Figura 4.27 – Fotomicrografia da seção transversal da membrana 1x050TAC1/UF.



Os três testes de permeabilidade realizados com esta membrana não apresentaram resultados satisfatórios; fluxo significativo de permeado dos gases foi observado apenas para pressões acima de 4 atm e houve aumento da permeância com o aumento da pressão para os três gases. A seletividade ideal para os dois pares de gases CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 variou entre 0,5 e 1,5 para os três experimentos. Os valores de seletividade ideal abaixo de 1 indicam, conforme discutido anteriormente, que pode ter ocorrido o mecanismo da Difusão de Knudsen

no transporte dos gases. É possível também admitir que as variações encontradas entre os três testes sejam ocasionadas pelas diferenças existentes entre as amostras de membranas testadas.

Sinopse dos testes de permeabilidade

As membranas de PDMS suportadas na membrana de ultrafiltração apresentaram permeabilidades e seletividades semelhantes à literatura e dentro da faixa de pressão estudada não foi observado o fenômeno de plastificação, que provocaria o aumento da permeabilidade do CO₂ com o aumento da pressão. De fato, esse fenômeno é muito mais comum em membranas vítreas e foi observado por Jordan e Koros (1990) em pressões acima de 10 atm para membranas de PDMS, fora da faixa de pressão avaliada neste trabalho.

Para as membranas de TAC, os resultados de permeabilidade não foram satisfatórios, impossibilitando a verificação do fenômeno de plastificação. Para os filmes permeáveis, constatou-se a presença do mecanismo de difusão de Knudsen, enquanto que para o não permeável nas condições testadas, acredita-se que seja altamente cristalino e conseqüentemente a permeação dos gases que aconteceria através das regiões amorfas ficou bastante limitada. De qualquer modo, de acordo com Bos *et al.* (1999) a pressão de plastificação do TAC, na temperatura experimental de 24 °C, é igual a 10 atm, que corresponde a máxima pressão do sistema utilizado neste trabalho.

4.3.2 Massa Específica das membranas

A Tabela 4.5 mostra os resultados de massa específica obtidos através da técnica de picnometria para os filmes de PDMS e TAC e para os pellets de TAC nas temperaturas de 20, 25 e 30 °C.

Tabela 4.5 – Massa específica em função da temperatura para as amostras testadas.

Material	Massa específica (g·cm ⁻³)		
	20 °C	25 °C	30 °C
Pellets de TAC	1,2638 ± 0,0063	1,2934 ± 0,0092	1,3203 ± 0,0057
Filme de TAC	1,3437 ± 0,0047	1,3371 ± 0,0176	1,3332 ± 0,0034
Filme de PDMS	0,9756 ± 0,0021	0,9744 ± 0,0015	0,9686 ± 0,0004

Nota-se que os valores de massa específica dos pellets de triacetato estão coerentes com o valor fornecido pelo fabricante, de 1,3 g·cm⁻³. A variação encontrada na massa

específica do filme de TAC pode estar associada ao aumento de cristalinidade da matriz polimérica. Segundo Kholodovych, Welsh e Mark (2007) as cadeias poliméricas estão fortemente e eficientemente mais empacotadas na região cristalina do que nas regiões amorfas dos polímeros e conseqüentemente a densidade da região cristalina será maior que da região amorfa. Desse modo, o aumento na massa específica medida do filme de TAC reflete a diminuição das distâncias entre as cadeias poliméricas, associadas à cristalização do filme (SALEM, 2001). Este resultado corrobora com os resultados de permeabilidade das membranas de TAC apresentados anteriormente.

Para o filme de PDMS, seria esperado um aumento na massa específica comparando-se com o fornecido pelo fabricante para o PDMS não reticulado, uma vez que a reticulação das cadeias poliméricas através do tratamento térmico e da adição do catalisador levaria também a um aumento da massa específica. Porém, é possível atribuir parte das variações à dificuldade em remover as bolhas que ficam entre os pedaços de filme que são colocados dentro dos picnômetros, gerando erro nos cálculos.

Como se sabe que existe dependência da massa específica dos materiais poliméricos com a temperatura (MARK, 2007; SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011), nos cálculos da solubilidade dos gases nos filmes poliméricos foram utilizadas os valores médios calculados na temperatura dos experimentos (25 °C).

4.3.3 Solubilidade dos gases nas membranas

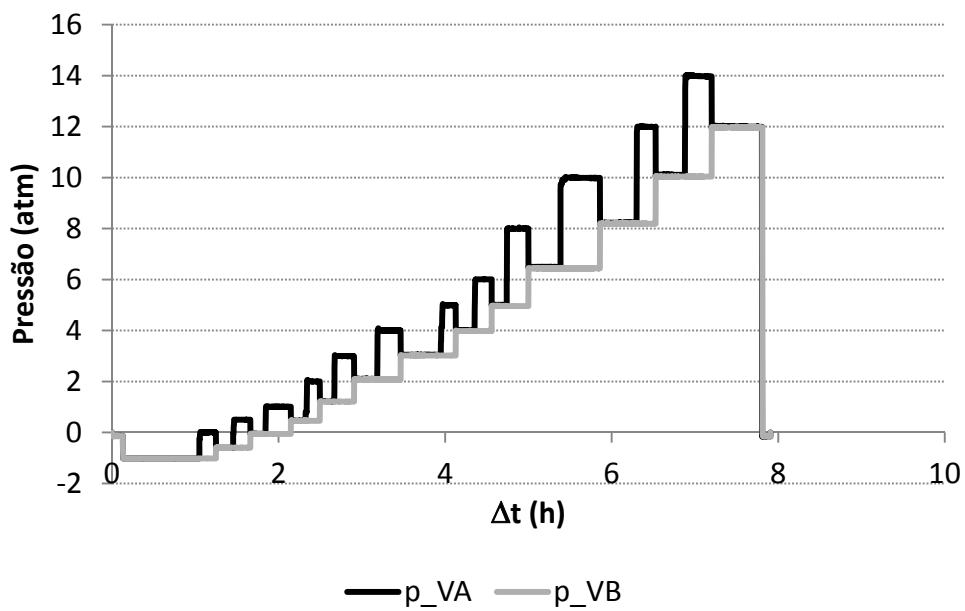
Os testes de solubilidade dos gases puros nas membranas foram realizados com filmes poliméricos densos sintetizados nas mesmas condições que os filmes densos suportados. Desse modo, assume-se que as propriedades de ambos os filmes sejam as mesmas, exceto pela espessura maior dos filmes densos não suportados. Os resultados obtidos são expostos a seguir.

Filme polimérico de PDMS

Dois testes de solubilidade dos gases em filmes poliméricos de poli(dimetilsiloxano) foram realizados. A concentração de gás solubilizada no polímero foi calculada utilizando os dados das corridas experimentais e as Equações 3.6 a 3.10. Na Figura 4.28 está apresentado o gráfico de pressão para as duas câmaras em função do tempo, cada patamar de pressão mostrado na figura corresponde a um novo equilíbrio, aplicado desde a pressão de 0 atm

relativo até a pressão de 14 atm na câmara de gás. Como comentado anteriormente, foi necessário fazer novas inserções de gás no sistema para obter pressões de equilíbrio mais elevadas. O processo de sorção para os três gases nesta membrana alcançou o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos.

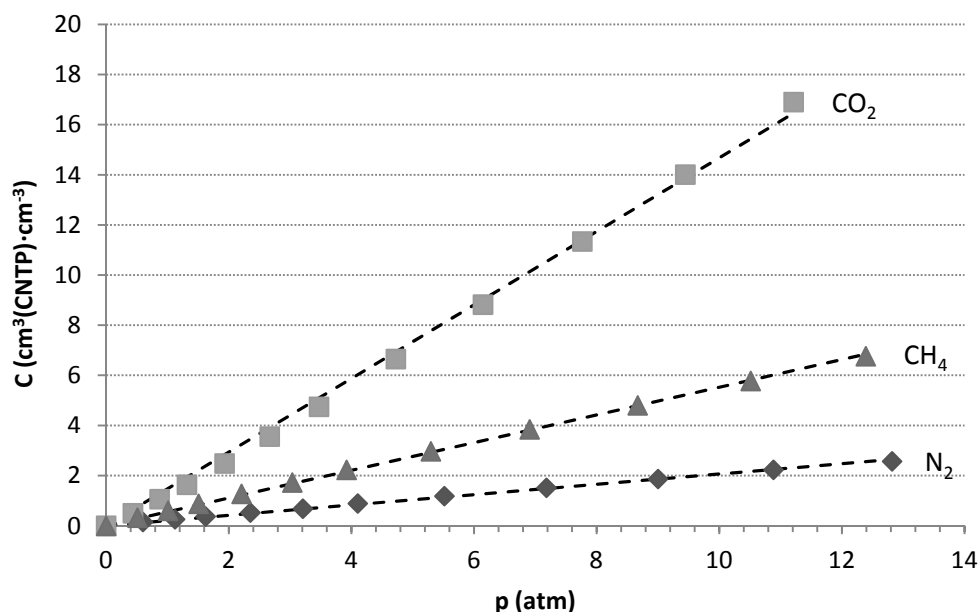
Figura 4.28 – Corrida experimental do teste de sorção da membrana de PDMS para o gás nitrogênio – pressão das câmaras de gás (p_{VA}) e de amostra (p_{VB}) em função do tempo.



No Apêndice C, encontram-se os dados experimentais de um dos testes para os três gases (Figuras C.1 a C.3) e também tabelas (Tabelas C.1 a C.3) com os dados obtidos nos dois testes e a média, nas quais as pressões correspondem à pressão de equilíbrio.

A Figura 4.29 apresenta as isotermas de sorção dos três gases na temperatura de 25 °C para a média dos dois testes, realizados com um volume de filme de 6,01 cm³.

Figura 4.29 – Isotermas de sorção dos gases N₂, CO₂ e CH₄ na membrana de PDMS a 25 °C.



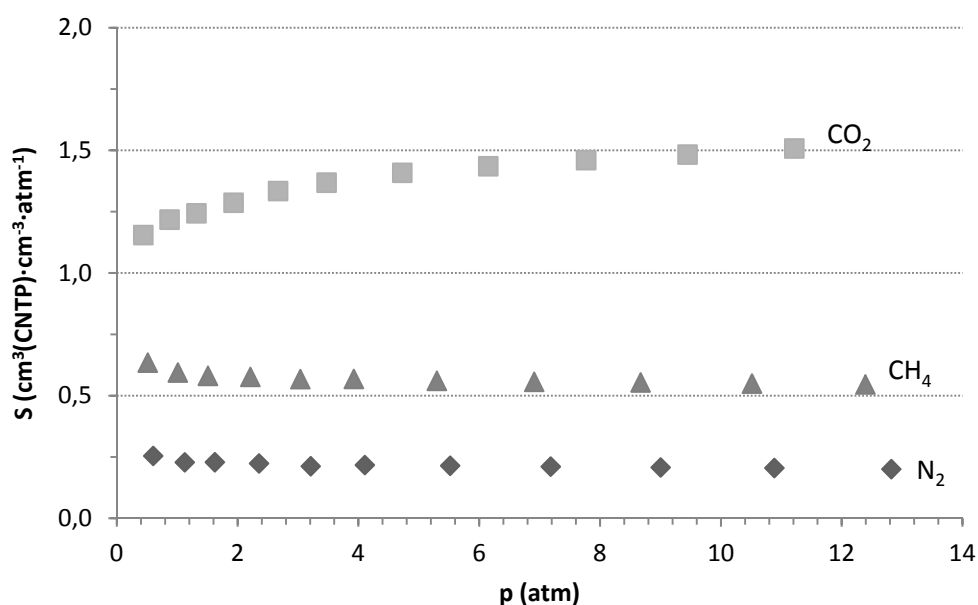
As isotermas são lineares para os três gases como proposto pelo modelo da Lei de Henry. A isoterma do CO₂ parece ter uma leve concavidade com relação ao eixo da concentração, o que indica que poderia ser utilizado o modelo de Flory-Huggins para descrever o seu comportamento. Entretanto, de acordo com Fleming e Koros (1986), o modelo de Henry é suficiente para descrever bem o comportamento dos dados de sorção até pressões de 20,4 atm. Assim, a partir dos dados da Figura 4.28 e o software OriginPro versão 8.5.1 foram obtidas as constantes de Henry para o modelo, os parâmetros estão apresentados na Tabela 4.6:

Tabela 4.6 – Parâmetros das isotermas de sorção ajustados a partir da Lei de Henry para a membrana de PDMS.

Isoterma	K_D (cm ³ (CNTP)·cm ³ ·atm ⁻¹)	R ²
N ₂	0,206 ± 0,003	0,998
CO ₂	1,468 ± 0,050	0,997
CH ₄	0,552 ± 0,001	0,999

A solubilidade dos gases em função da pressão, calculada a partir dos dados da Figura 4.29 e a Equação 2.6, pode ser observada na Figura 4.30.

Figura 4.30 – Solubilidade dos gases N₂, CO₂ e CH₄ em função da pressão para a membrana de PDMS a 25 °C.

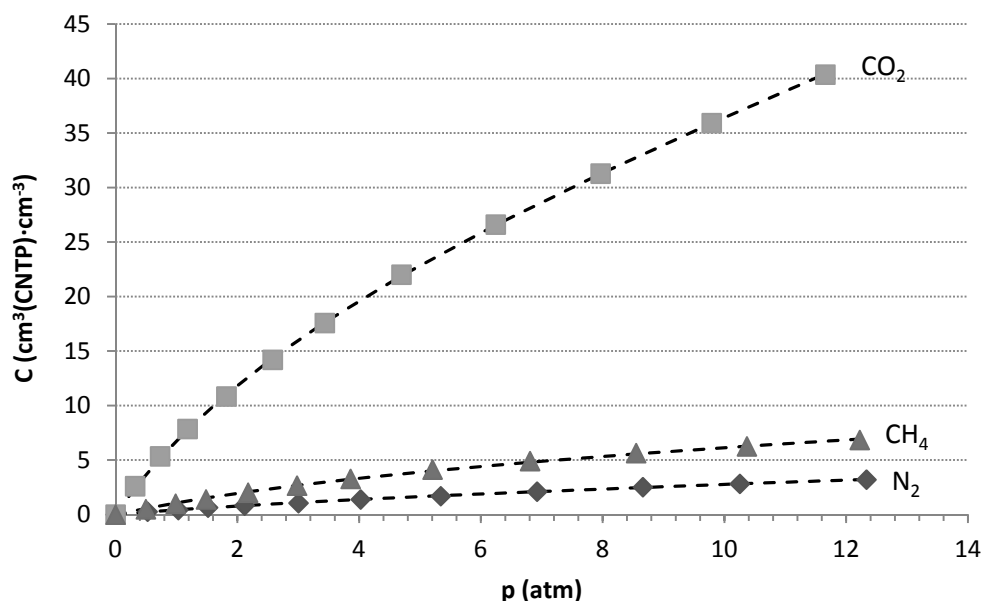


Os resultados de solubilidade dos três gases testados na membrana de PDMS estão consistentes com os apresentados por Sadrzadeh e colaboradores (SADRZADEH *et al.*, 2009; SADRZADEH; SHAHIDI; MOHAMMADI, 2010). Percebe-se que para a faixa de pressões testada, a solubilidade do CO₂ aumenta com o aumento da pressão, pois é o gás mais condensável, enquanto que para os gases permanentes, CH₄ e N₂, observa-se uma leve queda; para os três casos, os valores tendem a valores constantes de solubilidade, condizente com a Lei de Henry.

Filme polimérico de TAC

Os resultados dos testes de solubilidade dos gases no filme polimérico de triacetato de celulose mostraram seguir o comportamento do modelo de dupla-sorção, proposto para os materiais poliméricos vítreos. Na Figura 4.31 estão apresentadas as isotermas de sorção dos gases N₂, CO₂ e CH₄ na membrana de TAC a 25 °C. Observa-se que a isoterma do CO₂ é convexa com relação ao eixo da pressão, enquanto que a do N₂ e a do CH₄ são quase lineares, mas seguem o mesmo modelo. A figura foi gerada a partir da média dos resultados de dois testes realizados com um volume de 1,33 cm³ de filme polimérico.

Figura 4.31 – Isotermas de sorção dos gases N₂, CO₂ e CH₄ na membrana de TAC a 25 °C.



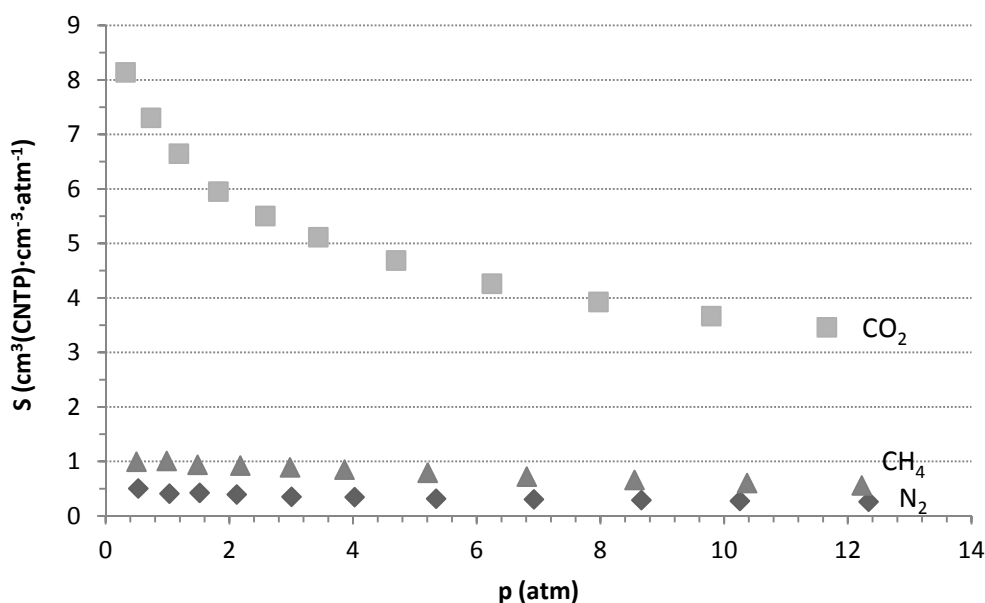
A Tabela 4.7 mostra os valores dos parâmetros obtidos a partir dos dados da Figura 4.31 e o software OriginPro versão 8.5.1, utilizando o modelo da dupla sorção. De acordo com Baker (2004), a estimação dos parâmetros deste modelo deve ser tratada com bastante cuidado, uma vez que cada parâmetro depende totalmente da estimativa inicial utilizada no ajuste da curva sobre os pontos experimentais. Isso significa que bons ajustes entre a teoria e o experimento podem ser obtidos alterando-se o valor arbitrário inicial de um dos três parâmetros para obter os outros dois. Como uma análise criteriosa dos parâmetros não faz parte dos objetivos do trabalho e os dados obtidos estão dentro da ordem de grandeza encontrada na literatura, acredita-se que o ajuste do modelo da dupla-sorção para a solubilidade dos gases no polímero no estado vítreo foi satisfatório.

Tabela 4.7 – Parâmetros das isotermas de sorção ajustados a partir do modelo de dupla sorção para a membrana de TAC.

Isoterma	K_D (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³ ·atm ⁻¹)	C_H' (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	b (atm ⁻¹)	R^2
N ₂	0,1659 ± 0,0027	1,7345 ± 0,1053	0,1754 ± 0,0085	0,999
CO ₂	2,0374 ± 0,0456	21,8490 ± 0,0173	0,2763 ± 0,0339	0,999
CH ₄	0,2178 ± 0,0729	6,6783 ± 0,0378	0,1452 ± 0,0195	0,999

Os coeficientes de solubilidade dos gases no filme polimérico são apresentados na Figura 4.32 e foram obtidos utilizando-se os dados médios dos dois testes, a Equação 2.10 e a relação $S=C/p$.

Figura 4.32 – Solubilidade dos gases N_2 , CO_2 e CH_4 em função da pressão para a membrana de TAC a 25 °C.



Este resultado mostra que para a faixa de pressões considerada, a região expressa pelo modelo de Henry não se aplica para o CO_2 , uma vez que a solubilidade decresce com o aumento de pressão, enquanto que para os outros dois gases o valor é praticamente constante. De fato, de acordo com Kanehashi e Nagai (2005), a contribuição do excesso de volume livre (região expressa por Langmuir) na sorção do CO_2 corresponde a mais de 80% da sorção total do gás em polímeros vítreos. O valor elevado do coeficiente de capacidade do CO_2 comparado ao do N_2 e do CH_4 também é um indicativo deste fenômeno.

Vale lembrar que para polímeros no estado elastomérico ou para concentrações de gás no polímero muito baixas as isotermas de sorção apresentam uma relação constante entre a concentração e a pressão; No entanto, para concentrações mais elevadas ou para polímeros no estado vítreo a isoterma de sorção não apresenta um comportamento linear entre C e p o que pode resultar em uma diminuição da solubilidade com o aumento da pressão, uma vez que o excesso de volume livre do polímero já estaria ocupado pelas moléculas do gás.

4.3.4 Difusividade – Fração de Volume Livre (FFV)

Como a fração de volume livre corresponde à soma de todos os espaços entre as cadeias poliméricas do material, este valor pode fornecer um indicativo de quanto o filme sintetizado é cristalino. Geralmente, um polímero com elevada fração de volume livre tem um baixo grau de cristalinidade (SWEED, 2011). Para o PDMS, a FFV é decorrente da sua estrutura amorfa enquanto que para o TAC, é decorrente do incompleto empacotamento dos grupos que formam a cadeia polimérica e também pelo excesso do volume que está “congelado” na matriz polimérica porque as cadeias não rotacionam. A Tabela 4.8 apresenta as FFV dos dois polímeros calculados a partir do método proposto por Bondi, somando-se as contribuições de volume de cada grupo estrutural do monômero.

Tabela 4.8 – Fração de volume livre dos filmes poliméricos obtido a partir do método de contribuição de grupos.

Polímero	Grupos ^a	v_w (cm ³ ·mol ⁻¹) ^a	v (cm ³ ·mol ⁻¹) ^b	FFV ^c
TAC	-CHCOOCH ₃ -	74,0	Massa específica (g·cm ⁻³) 1,3371	0,133
	-CH ₂ -	10,2		
	-COO-	15,2		
	-CH ₃ -	13,7	M (g·mol ⁻¹) 288,3	
	>CH-	20,3		
	-O-	10,4		
	total	143,8		
PDMS	=Si=	16,6	Massa específica (g·cm ⁻³) 0,9744	0,159
	-CH ₃ -	27,4	M (g·mol ⁻¹) 74,1	
	-O-	5,2		
	total	49,2		

^a Retirado de: (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

^b Razão entre a massa específica do filme e a massa molar do monômero.

^c Conforme a Equação 2.12.

Para o PDMS, o valor de FFV obtido está de acordo com o apresentado por Baker (2004) na temperatura ambiente. Para o TAC, comparando-se o valor obtido com o apresentado por Bos *et al.* (1999), a fração de volume livre é cerca de 20% menor. Este resultado indica que o filme sintetizado apresenta menor quantidade de volume livre disponível para a difusão, possivelmente relacionado com a maior cristalinidade do filme.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As conclusões deste estudo são apresentadas neste capítulo com base na análise dos resultados obtidos nos experimentos. Vale salientar que as conclusões aqui informadas têm sua validade delimitada pelas metodologias experimentais empregadas. Ainda, algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros e continuidade das pesquisas na área de separação de gases são recomendadas.

5.1 Conclusões

Concomitante com o objetivo principal do trabalho, de observar o comportamento de membranas poliméricas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose na separação de gases, o objetivo de iniciar as pesquisas na área de separação de gases com membranas do Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LASEM) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS foi satisfeito. Os resultados comprovaram que na prática a síntese de membranas requer condições extremamente controladas para a obtenção de membranas com boas características de permeação e seletividades satisfatórias.

A escolha do material suporte dos filmes poliméricos densos mostrou ser determinante para a boa qualidade da camada seletiva sintetizada, principalmente por causa da necessidade do suporte não influenciar nas propriedades de permeação e de seletividade dos gases e possuir superfície com poros uniformemente distribuídos. Por isto que os filmes sintetizados sobre as membranas de ultrafiltração de PVDF com massa molar de corte de 50 kDa apresentaram melhores propriedades de permeação para os gases testados do que as membranas sintetizadas sobre o não tecido de poliéster.

Alguns procedimentos de tentativa e erro utilizados para a síntese dos filmes, tais como o arranjo da coluna de condensação sobre o frasco de preparação da solução polimérica de TAC e o leve aquecimento da placa de vidro, do extensor e da solução polimérica de antes do espalhamento foram essenciais para facilitar a obtenção de filmes mais homogêneos de triacetato de celulose. Da mesma forma, foi importante forrar algumas placas de vidro com adesivo de teflon para o espalhamento das soluções de PDMS, uma vez que o polímero ficaria aderido sobre o vidro.

A montagem da unidade de sorção foi a etapa que mais consumiu tempo neste estudo, tanto pelo reduzido número de trabalhos que apresentam detalhadamente os equipamentos necessários quanto pelo objetivo de construir um sistema barato. Entretanto, ela foi de fundamental importância, uma vez que a determinação da solubilidade dos gases nos materiais poliméricos é necessária para conhecer as propriedades de permeação das membranas. Com pequenas alterações sugeridas na seção seguinte, os resultados obtidos no sistema poderão ser melhorados e assim, um bom sistema para a determinação da solubilidade dos gases pela técnica do decaimento de pressão estará disponível no laboratório para os próximos estudos.

As membranas de PDMS apresentaram permeabilidades e seletividades semelhantes à literatura e dentro da faixa de pressão estudada não foi observado o fenômeno de plastificação, que provocaria um constante aumento da permeabilidade do CO₂ com o aumento da pressão. Como comentado, esse fenômeno é muito mais comum em membranas vítreas e foi observado em pressões acima de 10 atm para membranas de PDMS, fora da faixa de pressão utilizada neste estudo.

As membranas de TAC sintetizadas não apresentaram características de permeação satisfatórias dentro das condições testadas, inviabilizando uma possível avaliação do fenômeno de plastificação. Aquelas que foram permeáveis aos gases, apresentaram fluxos muito elevados e seletividades ideais aos pares CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ abaixo de 1,0, caracterizando o mecanismo de transporte da Difusão de Knudsen. A membrana que não foi permeável dentro das condições testadas possivelmente tem camada densa com elevada cristalinidade, uma vez que a difusão dos gases através da matriz polimérica (regiões amorfas) fica bastante reduzida e imperceptível dentro da faixa de vazão suportada pelo equipamento. Este fato foi confirmado pelo reduzido valor de Fração de Volume Livre e pelo aumento da massa específica do filme com relação ao polímero puro.

O modelo que segue a Lei de Henry descreveu bem os resultados experimentais obtidos para a solubilidade dos três gases no filme elastomérico dentro da faixa de pressão considerada. Do mesmo modo, o modelo da Dupla-sorção também descreveu o comportamento da solubilidade dos gases no polímero vítreo.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Durante o desenvolvimento do trabalho, algumas questões foram levantadas e alguns problemas surgiram. Aqui são colocadas algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Com relação à síntese de membranas pode-se sugerir:

- utilizar um ambiente com controle de temperatura e de umidade durante o espalhamento da solução polimérica. De preferência, fazer o espalhamento dentro de uma capela com fluxo laminar para evitar que a sucção da capela aumente a velocidade de evaporação dos solventes dos filmes;
- secar os filmes poliméricos em estufas com temperatura e umidade controlada;
- modificar a composição das soluções poliméricas com o objetivo de aumentar a permeabilidade e seletividade dos filmes.

Com relação aos equipamentos utilizados nos testes:

- adaptar um sistema de controle de temperatura na unidade de permeação de gases;
- substituir as luvas de 1/4" NPT da unidade de sorção de gases por conectores tipo fêmea 1/4" NPT x tubo 1/8" para evitar vazamentos;
- medir o volume da unidade de sorção utilizando outro volume de referência calibrado;
- adaptar um sistema de coleta de amostra gasosa para permitir a análise no caso de fazer permeação de misturas de gases;
- adaptar o sistema para testes com pressões mais elevadas.

Com relação aos testes:

- avaliar a influência da temperatura na permeabilidade das membranas de triacetato de celulose e de poli(dimetilsiloxano);
- avaliar a influência da temperatura na solubilidade dos gases nas membranas de triacetato de celulose e de poli(dimetilsiloxano);
- medir a permeabilidade de mistura de gases;
- caracterizar os filmes utilizando DSC (Calorimetria diferencial de Varredura) para obter temperaturas de transição vítrea e grau de cristalinidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANP. **Regulamento Técnico ANP 2/2008**. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. Brasília. Diário Oficial da União (DOU). 2008.
- ANP. **Boletim mensal do gás natural**. ANP. Rio de Janeiro - RJ: Abril, 2011. 2011. Relatório 28.
- BAKER, R. W. Future directions of membrane gas-separation technology. **Membrane Technology**, v. 2001, n. 138, p. 5-10, 2002.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. Second edition. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 545 p.
- BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109-2121, 2008.
- BOS, A., *et al.* CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 155, n. 1, p. 67-78, 1999.
- BOS, A., *et al.* Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations. **Separation and Purification Technology**, v. 14, n. 1-3, p. 27-39, 1998.
- BRANDÃO, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. M. Mass transport on composite dense PDMS membranes with palladium nanoclusters. **Journal of Membrane Science**, v. 288, p. 112-122, 2007.
- BRASIL, P. **ANP corrige dados sobre reservas aprovadas de petróleo e gás natural**. Portal Brasil. 2011.
- CHUNG, T.-S., *et al.* Development of asymmetric 6FDA-2,6DAT hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation: Part 2. Suppression of plasticization. **Journal of Membrane Science**, v. 214, n. 1, p. 57-69, 2003.
- CLANCY, D. J. **Rigorous numerical simulation of gas separation by hollow-fiber membranes**. 1996. 138 p. (Master). Department of Chemical Engineering, Texas Tech University, Texas.
- DAVIS, P. K., *et al.* New Pressure-Decay Techniques to Study Gas Sorption and Diffusion in Polymers at Elevated Pressures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 1537-1542, 2004.
- DE SÁ, A. C. T. **Purificação de gás natural a baixas pressões através de permeação gasosa em fibras ocas poliméricas**. 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado). COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.
- DONG, G.; LI, H.; CHEN, V. Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of Matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1-2, p. 206-220, 2011.
- EIA, U. S. **International Energy Outlook 2010**. US Department of Energy. Washington. 2010. Relatório
- FLEMING, G. K.; KOROS, W. J. Dilation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures. 1. Silicone rubber and unconditioned polycarbonate. **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2285-2291, 1986.

- GASNET. Gás Natural. 2011. Disponível em: < http://www.gasnet.com.br/novo_gas_natural.asp >. Acesso em: 29/11/2011.
- GHADIMI, A., *et al.* Ternary gas permeation through a synthesized PDMS membrane: Experimental and modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 344, n. 1-2, p. 225-236, 2009.
- GHOSAL, K.; FREEMAN, B. D. Gas separation using polymer membranes: An overview. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 5, n. 11, p. 673-697, 1994.
- GHOSAL, K., *et al.* Gas separation properties of aromatic polyamides with sulfone groups. **Polymer**, v. 36, n. 4, p. 793-800, 1995.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: e-papers, 2006. 181 p.
- ISMAIL, A. F.; LORNA, W. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 27, n. 3, p. 173-194, 2002.
- ISMAIL, A. F.; LORNA, W. Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique. **Separation and Purification Technology**, v. 30, n. 1, p. 37-46, 2003.
- JAVOID, A. Membranes for solubility-based gas separation applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 112, n. 1-3, p. 219-226, 2005.
- JHA, P.; WAY, J. D. Concentration and temperature dependence on diffusivities of CO₂ and N₂ for poly(dimethyl, methylphenyl siloxane). **AIChE Journal**, v. 54, n. 1, p. 143-149, 2008.
- JIE, X., *et al.* Gas permeation performance of cellulose hollow fiber membranes made from the cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/H₂O system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 3, p. 1873-1880, 2004.
- JORDAN, S. M.; KOROS, W. J. Permeability of pure and mixed gases in silicone rubber at elevated pressures. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 28, n. 6, p. 795-809, 1990.
- KANEHASHI, S.; NAGAI, K. Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 253, n. 1-2, p. 117-138, 2005.
- KANEHASHI, S., *et al.* Effects of carbon dioxide-induced plasticization on the gas transport properties of glassy polyimide membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 298, n. 1-2, p. 147-155, 2007.
- KESTING, R. E. **Synthetic polymeric membranes - A structural perspective**. Second. Irvine, California: 1985. 348 p.
- KHOLODOVYCH, V.; WELSH, W.; MARK, J. E. Densities of Amorphous and Crystalline Polymers Physical Properties of Polymers Handbook. In: (Ed.): Springer New York, 2007. p.611-617.
- KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. **Gas purification**. Gulf Pub., 1997. p.
- KOROS, W. J.; CHERN, R. T. Separation of gaseous mixtures using polymer membranes. In: ROUSSEAU, R. W. (Ed.). **Handbook of Separation Process Technology**. New York: Wiley, 1987. p.862-953.

KOROS, W. J.; PAUL, D. R. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 14, n. 10, p. 1903-1907, 1976.

KREVELEN, D. W.; NIJENHUIS, K. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Elsevier, 2009. 1031 p.

KROL, J. J.; BOERRIGTER, M.; KOOPS, G. H. Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments. **Journal of Membrane Science**, v. 184, n. 2, p. 275-286, 2001.

LI, N. N., *et al.* **Advanced Membrane Technology and Applications**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2008. 989 p.

LI, Y., *et al.* Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1-2, p. 53-60, 2004.

LIU, C.; TANG, M.-W. **Blend Polymer Membranes Comprising Thermally Rearranged Polymers Derived from Aromatic Polyimides Containing Ortho-Positioned Functional Groups**. United States, 20100242723. 2010.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, M.; COMPAÑ, V.; RIANDE, E. Gas sorption in semicrystalline rubbery polymers revisited. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 2, p. 903-907, 2007.

LÖTTERS, J. C., *et al.* The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 7, n. 3, p. 145, 1997.

MAO, Z., *et al.* Preparation of dual-layer cellulose/polysulfone hollow fiber membrane and its performance for isopropanol dehydration and CO₂ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 1, p. 179-184, 2011.

MARK, J. E. **Physical properties of polymers handbook**. Springer, 2007. 1038 p.

MARTINS, J. Consumo de Gás Natural bate recorde em 2010. **Estatística - Volume**, 2011. Disponível em: < http://www.potigas.com.br/noticias/consumo_de_gas_natural_bate_recorde_em_2010/220/ >. Acesso em: 05/04/2011.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 584 p.

NAKAI, Y.; YOSHIMIZU, H.; TSUJITA, Y. Enhanced gas permeability of cellulose acetate membranes under microwave irradiation. **Journal of Membrane Science**, v. 256, n. 1-2, p. 72-77, 2005.

NOUR, M., *et al.* Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 982-988, 2011.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. **Membrane technology in the chemical industry**. Wiley-VCH, 2001. 308 p.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications**. CRC Press, 2008. 1210 p.

- PANDEY, P.; CHAUHAN, R. S.; SHRIVASTAVA, A. K. Carbon-dioxide-induced plasticization effects in solvent-cast polyethylene membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 12, p. 2727-2731, 2002.
- PARK, H. B., *et al.* Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions. **Science**, v. 318, p. 254-258, 2007.
- PEISINO, A. L. **Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural**. 2009. 120 p. (Master). COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition)**. McGraw-Hill. 1997.
- PETROBRAS. **Reservas Provasdas da Petrobras em 2011**. Petrobras S.A. 2011.
- PETROLEUM, B. BP Statistical Review of World Energy June 2011. 2011. Acesso em: 19/01/2012.
- RAYMOND, P. C.; PAUL, D. R. Sorption and transport of pure gases in random styrene/methyl methacrylate copolymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 28, n. 11, p. 2079-2102, 1990.
- ROBESON, L. M. Polymeric Membranes for Gas Separation. In: BUSCHOW, K. H. J.; ROBERT, W. C., *et al* (Ed.). **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Oxford: Elsevier, 2001. p.7629 - 7632.
- ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 390-400, 2008.
- SADA, E., *et al.* Permeation of pure carbon dioxide and methane and binary mixtures through cellulose acetate membranes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 28, n. 1, p. 113-125, 1990.
- SADRZADEH, M., *et al.* Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 342, n. 1-2, p. 236-250, 2009.
- SADRZADEH, M., *et al.* Preparation and characterization of a composite PDMS membrane on CA support. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 21, n. 8, p. 568-577, 2010.
- SADRZADEH, M.; SHAHIDI, K.; MOHAMMADI, T. Effect of operating parameters on pure and mixed gas permeation properties of a synthesized composite PDMS/PA membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 342, n. 1-2, p. 327-340, 2009.
- SADRZADEH, M.; SHAHIDI, K.; MOHAMMADI, T. Synthesis and gas permeation properties of a single layer PDMS membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 1, p. 33-48, 2010.
- SALEM, D. R. **Structure formation in polymeric fibers**. Munich; Cincinnati: Hanser ; Hanser Gardner Publications, 2001. 577 p.
- SATO, Y., *et al.* Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 125, n. 1-2, p. 129-138, 1996.

SCHOLES, C. A.; KENTISH, S. E.; STEVENS, G. W. Carbon Dioxide Separation through polymeric membrane systems for flue gas applications. **Recent patents on Chemical Engineering** v. 1, p. 52-66, 2008.

SHOKRIAN, M.; SADRZADEH, M.; MOHAMMADI, T. C₃H₈ separation from CH₄ and H₂ using a synthesized PDMS membrane: Experimental and neural network modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 346, n. 1, p. 59-70, 2010.

SIGMA-ALDRICH. **Certificate of Analysis**. Cellulose Triacetate. Milwaukee, Wisconsin USA. Sigma-Aldrich. 2011.

SILVA, L. F. M.; ÖCHSNER, A.; ADAMS, R. **Handbook of Adhesion Technology**. Springer, 2011. 1543 p.

SILVA, R. L. B. **Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população**. 2002. p. Departamento de Saneamento Ambiental, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.

SRIDHAR, S.; SMITHA, B.; AMINABHAVI, T. M. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes - A Review **Separation & Purification Reviews**, v. 36:2, p. 113 - 174, 2007.

SWEED, M. A. **Free volume properties of semi-crystalline polymers**. 2011. 212 p. (PhD). Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, Stellenbosch - Western Cape - South Africa.

WACKER, Q. D. B. **Dehesive 942**. AG, W. C. Jandira - SP. Wacker Química do Brasil. 2004.

WESSLING, M., *et al.* Plasticization of gas separation membranes. **GAS Separation International**, 1991. Austin, TX. Butterworth-Heinemann, 22-24/04/1991.

WIND, J. D.; PAUL, D. R.; KOROS, W. J. Natural gas permeation in polyimide membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 228, n. 2, p. 227-236, 2004.

WONG, L.; ISMAIL, A. F. Penetrant-induced plasticization in glassy polymer membranes for gas separation. **Malaysian Science & Technology Congress**, 2000. Malaysia. University of Technology Malaysia, 7-9 november 2000.

WU, J.; YUAN, Q. Gas permeability of a novel cellulose membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 204, n. 1-2, p. 185-194, 2002.

YAMPOLSKII, Y.; FREEMAN, B. **Membrane Gas Separation**. John Wiley & Sons, 2010. 394 p.

YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. 456 p.

Página intencionalmente deixada em branco.

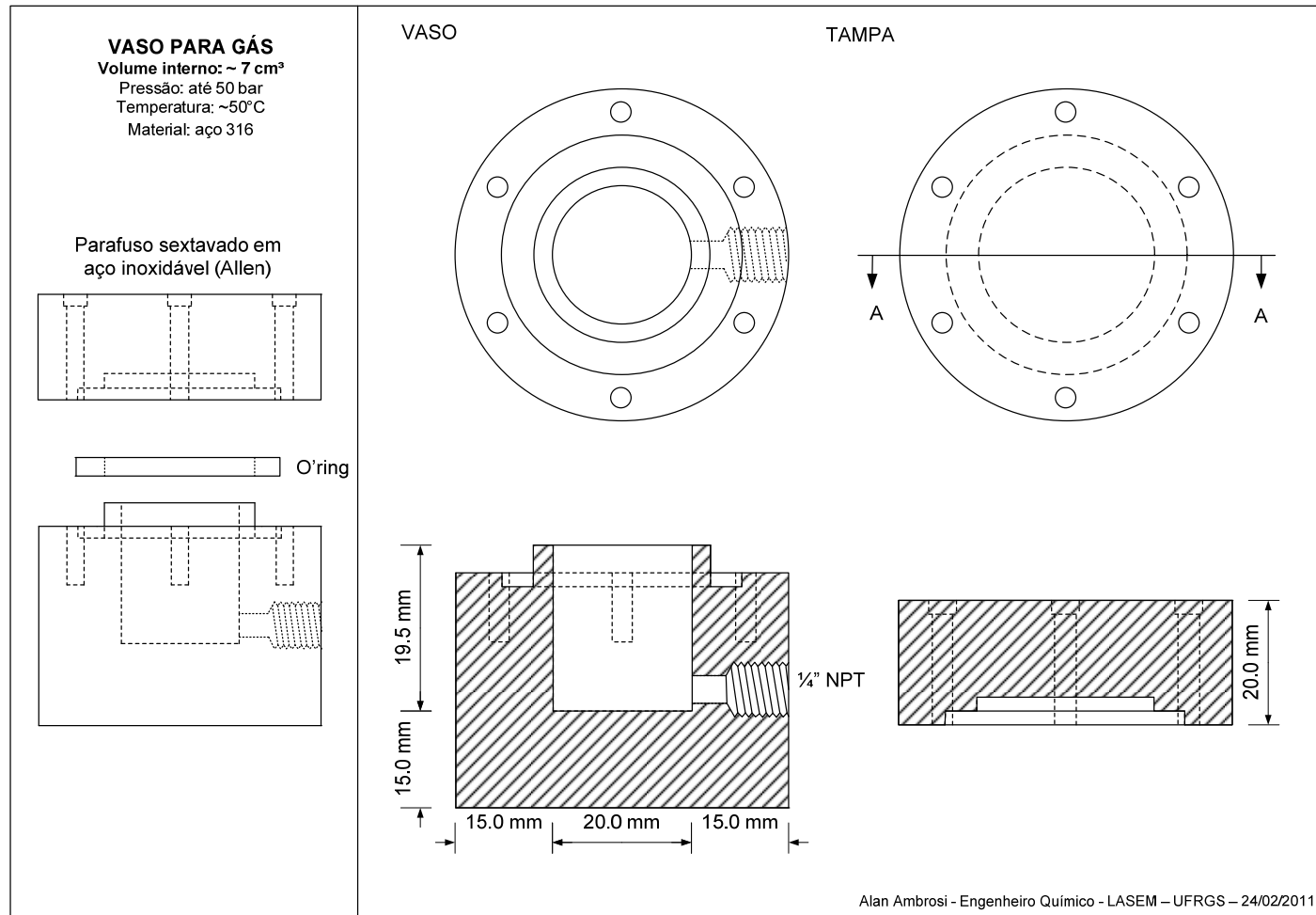
APÊNDICE A

DESENHOS ESQUEMÁTICOS DAS CÉLULAS DO SISTEMA DE

SORÇÃO

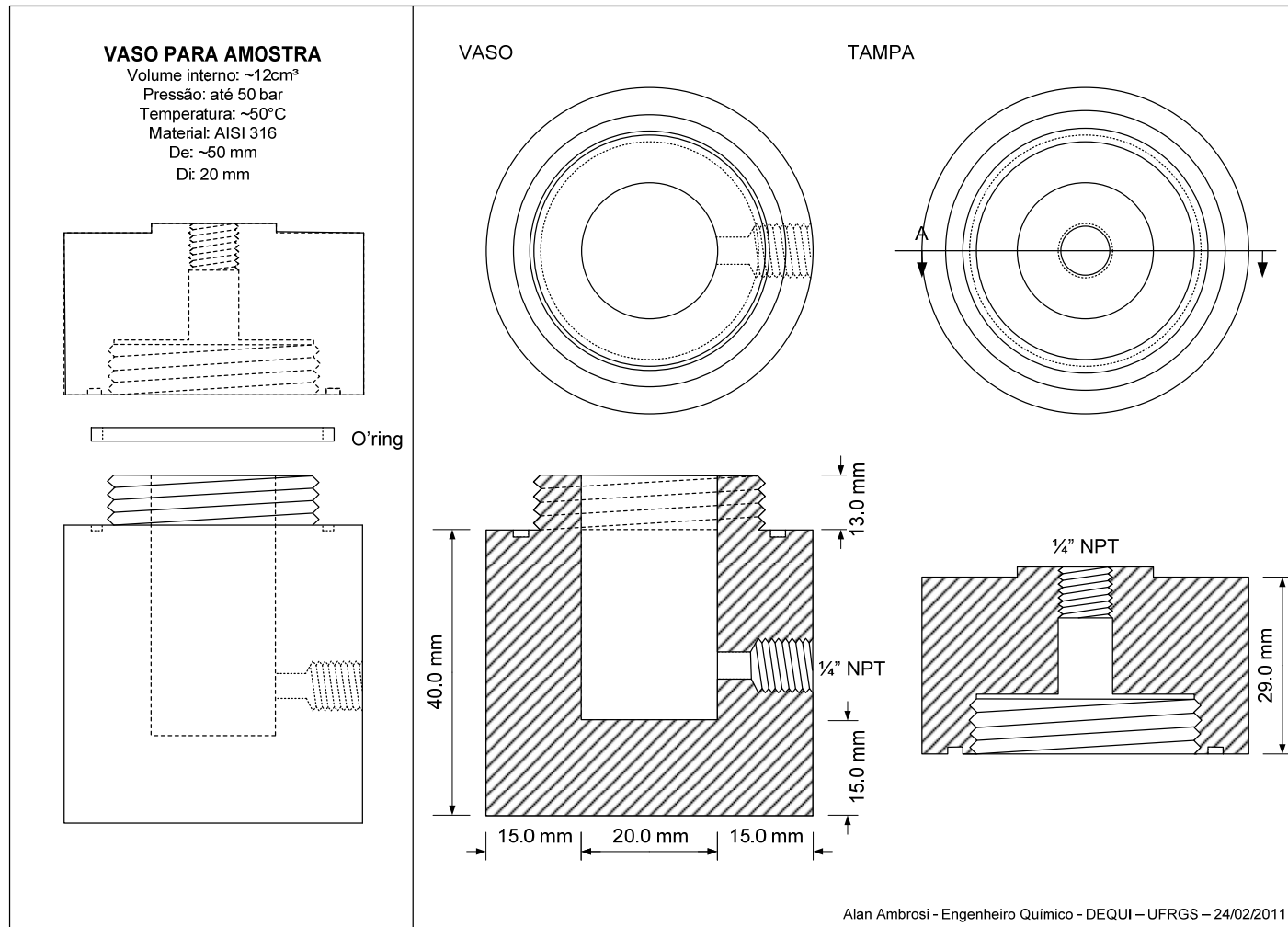
Página intencionalmente deixada em branco.

Figura A.1 – Desenho projetado em Microsoft Visio 2007 da célula para armazenamento do gás (Célula C).



Página intencionalmente deixada em branco.

Figura A.2 - Desenho projetado em Microsoft Visio 2007 da célula de sorção (Célula B).



Página intencionalmente deixada em branco.

APÊNDICE B

DADOS DOS EXPERIMENTOS DE PERMEABILIDADES

CÉLULAS DO SISTEMA DE SORÇÃO

Página intencionalmente deixada em branco.

Tabela B.1 – Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N₂, CO₂ e CH₄ na membrana 2x005PDMS15/Pester.

ΔP (kgf/cm ²)	P/I N ₂ (GPU)	P N ₂ (Barrer)	P/I CO ₂ (GPU)	P CO ₂ (Barrer)	P/I CH ₄ (GPU)	P CH ₄ (Barrer)	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
2	0,8	12,1	4,7	71,2	1,8	27,5	5,9	2,6
4	1,0	15,6	9,2	138,4	2,8	41,3	8,9	3,4
6	1,1	16,7	9,1	137,1	3,0	45,5	8,2	3,0
8	1,2	17,8	9,7	145,4	3,2	48,1	8,1	3,0
10	1,2	18,2	9,8	146,6	3,1	47,1	8,0	3,1

OBS. *P* considera a espessura de 15 µm para a camada seletiva da membrana.

Tabela B.2 - Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N₂, CO₂ e CH₄ na membrana 1x020PDMS15/UF.

ΔP (kgf/cm ²)	P/I N ₂ (GPU)	P N ₂ (Barrer)	P/I CO ₂ (GPU)	P CO ₂ (Barrer)	P/I CH ₄ (GPU)	P CH ₄ (Barrer)	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
2	3,1	81,2	75,4	1865,7	15,1	378,5	23,2	5,0
4	4,7	118,0	87,6	2167,6	21,0	519,2	18,8	4,2
6	5,7	142,0	92,4	2287,0	22,7	562,7	16,1	4,1
8	6,0	149,2	94,0	2327,8	23,7	585,6	15,6	4,0
10	6,2	153,4	95,5	2361,7	24,1	595,3	15,4	4,0

OBS. *P* considera a espessura de 25 µm para a camada seletiva da membrana.

Tabela B.3 - Efeito da pressão transmembrana no coeficiente de permeabilidade para os gases N₂, CO₂ e CH₄ na membrana 1x005PDMS15/UF.

ΔP (kgf/cm ²)	P/I N ₂ (GPU)	P N ₂ (Barrer)	P/I CO ₂ (GPU)	P CO ₂ (Barrer)	P/I CH ₄ (GPU)	P CH ₄ (Barrer)	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
1			100,06	2601,6	27,5	714,4		3,8
2	7,9	205,6	115,4	3000,7	32,3	840,1	15,3	3,6
4	10,2	264,7	128,1	3330,3	36,1	939,0	12,7	3,6
6	10,6	276,0	132,7	3450,5	37,2	967,0	12,6	3,6
8	10,8	279,9	136,1	3537,4	37,2	967,9	12,6	3,7
10	10,7	277,9	138,9	3610,9	37,5	973,8	13,0	3,7

OBS. *P* considera a espessura de 25 µm para a camada seletiva da membrana.

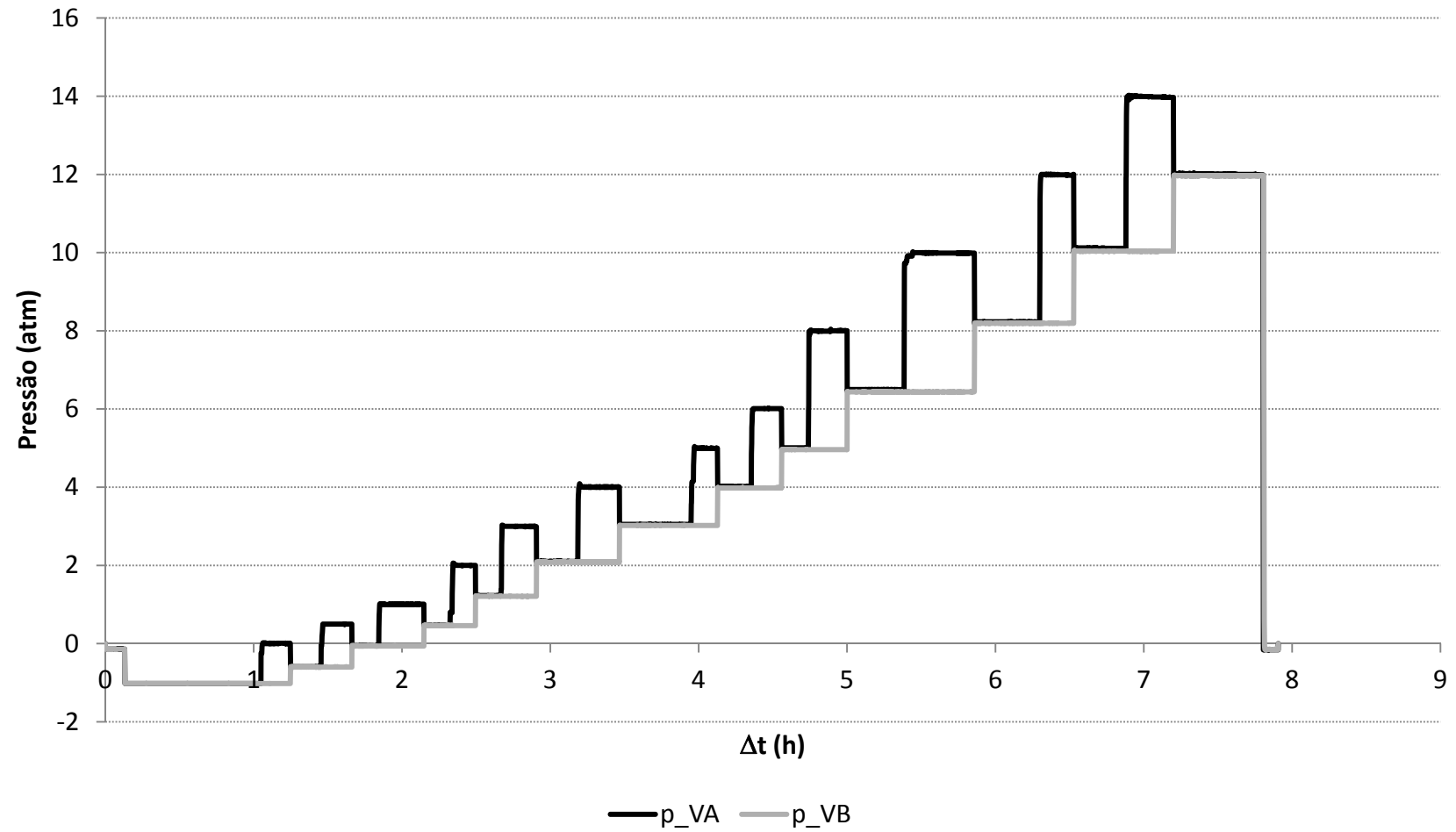
Página intencionalmente deixada em branco.

APÊNDICE C

DADOS DOS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO

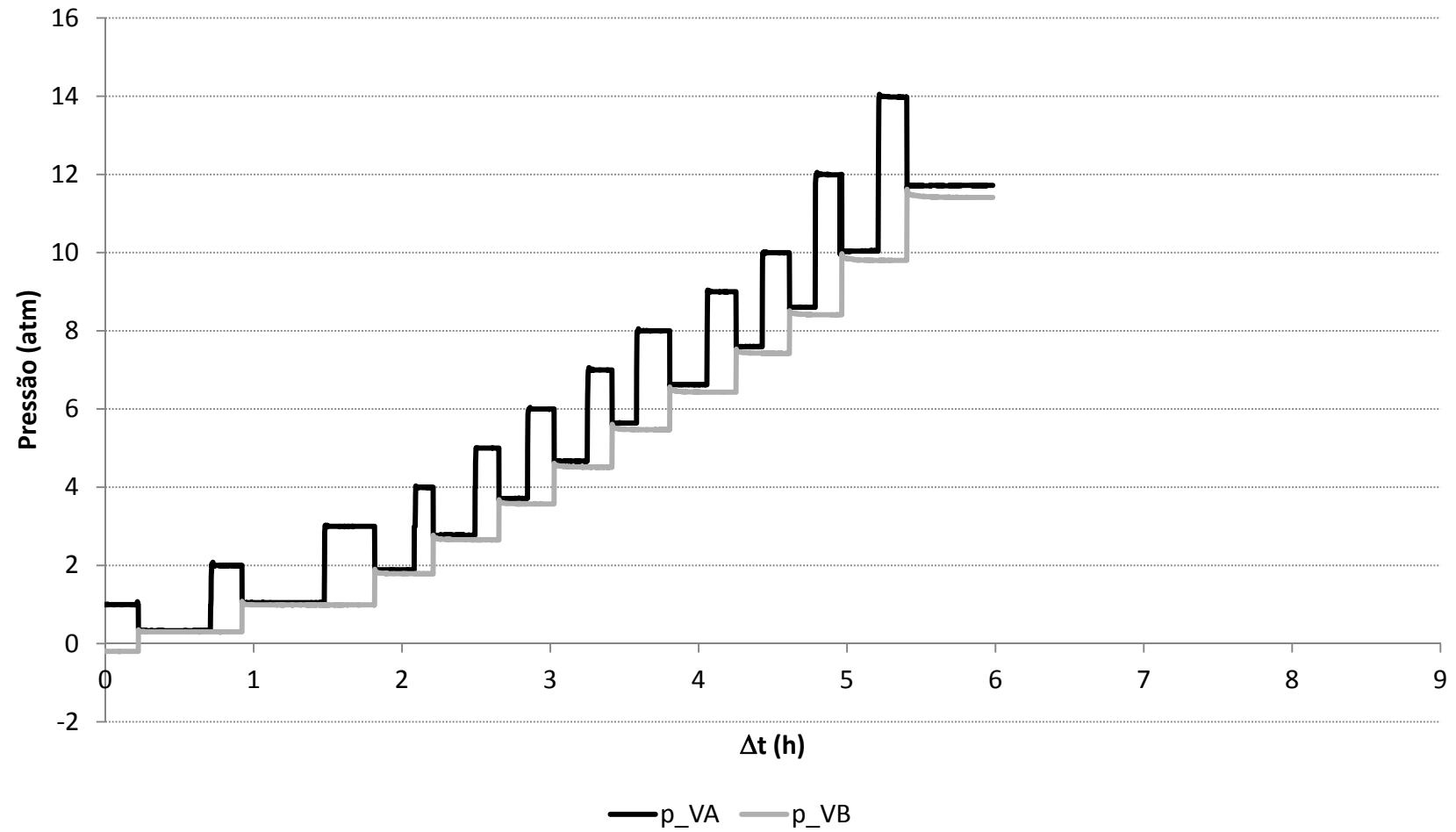
Página intencionalmente deixada em branco.

Figura C.1 - Corrida experimental de um dos testes de sorção na membrana de PDMS para o gás nitrogênio.



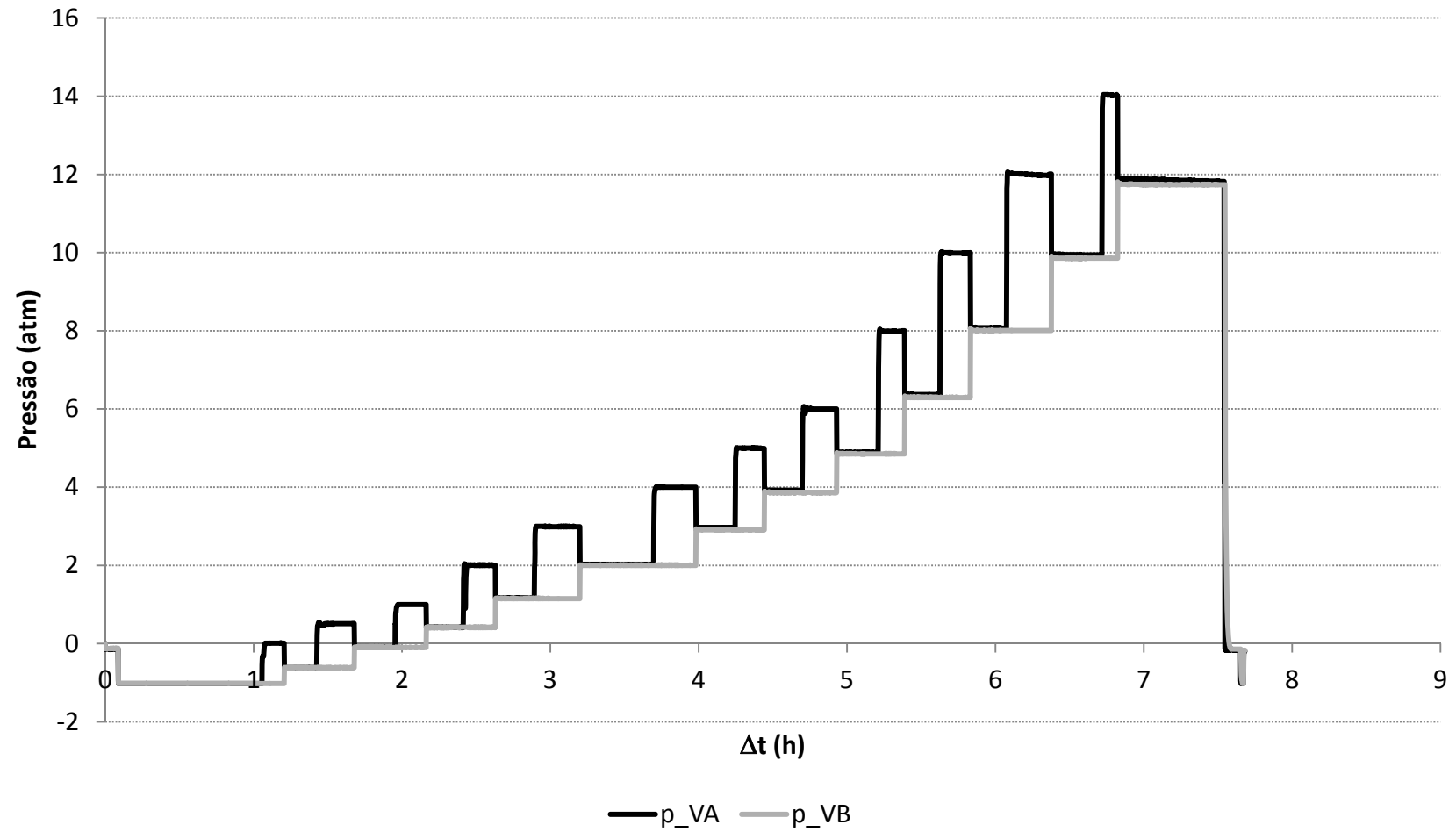
Página intencionalmente deixada em branco.

Figura C.2 - Corrida experimental de um dos testes de sorção na membrana de PDMS para o gás dióxido de carbono.



Página intencionalmente deixada em branco.

Figura C.3 – Corrida experimental de um dos testes de sorção na membrana de PDMS para o gás metano.



Página intencionalmente deixada em branco.

Tabela C.1 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com nitrogênio para a membrana de PDMS.

Teste 1		Teste 2		Média	
p_N2 (atm)	C_N2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_N2 (atm)	C_N2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_N2 (atm)	C_N2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,60	0,16	0,60	0,15	0,60	0,15
1,11	0,26	1,14	0,25	1,12	0,26
1,60	0,37	1,64	0,37	1,62	0,37
2,34	0,52	2,37	0,53	2,35	0,53
3,19	0,67	3,23	0,69	3,21	0,68
4,08	0,88	4,13	0,90	4,10	0,89
5,50	1,18	5,53	1,19	5,52	1,18
7,18	1,51	7,19	1,52	7,18	1,52
9,01	1,85	9,00	1,88	9,00	1,87
10,88	2,21	10,88	2,26	10,88	2,23
12,83	2,53	12,81	2,62	12,82	2,57
Parâmetros					
K _D (cm ³ (CNTP)·cm ³ ·atm ⁻¹)	0,2040		0,2085		0,2062

Página intencionalmente deixada em branco.

Tabela C.2 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com dióxido de carbono para a membrana de PDMS.

Teste 1		Teste 2		Média	
p_CO2 (atm)	C_CO2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CO2 (atm)	C_CO2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CO2 (atm)	C_CO2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,45	0,48	0,43	0,53	0,44	0,50
0,88	0,99	0,86	1,13	0,87	1,06
1,34	1,54	1,30	1,73	1,32	1,64
1,95	2,37	1,92	2,60	1,93	2,48
2,67	3,40	2,66	3,72	2,67	3,56
3,49	4,56	3,45	4,94	3,47	4,75
4,77	6,47	4,67	6,83	4,72	6,65
6,17	8,61	6,13	9,04	6,15	8,82
7,77	11,09	7,76	11,60	7,77	11,35
9,49	13,78	9,41	14,24	9,45	14,01
11,28	16,70	11,15	17,12	11,21	16,91
Parâmetros					
K _D (cm ³ (CNTP)·cm ³ ·atm ⁻¹)	1,4326		1,5031		1,4677

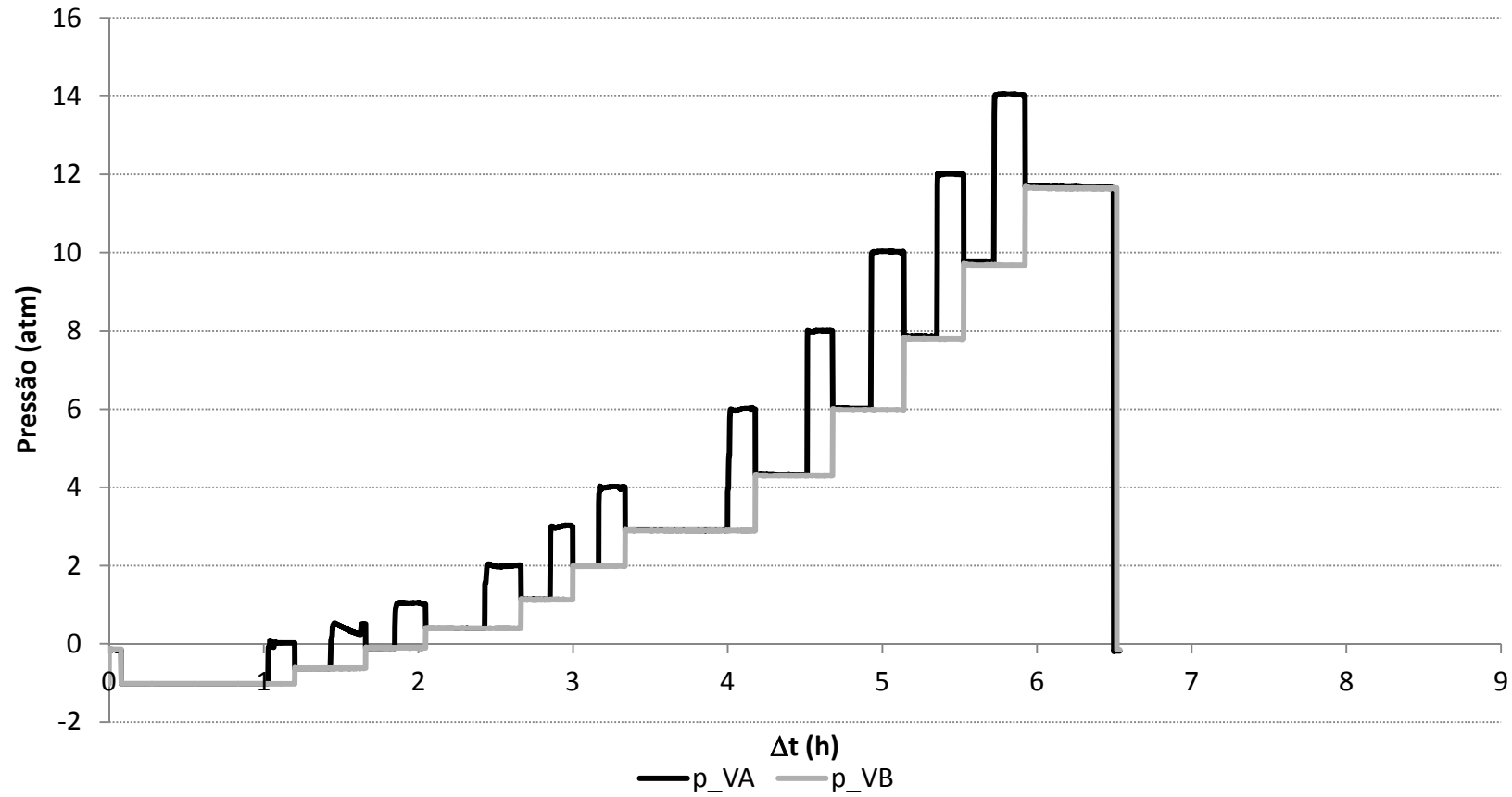
Página intencionalmente deixada em branco.

Tabela C.3 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com metano para a membrana de PDMS.

Teste 1		Teste 2		Média	
p_CH4 (atm)	C_CH4 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CH4 (atm)	C_CH4 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CH4 (atm)	C_CH4 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,51	0,33	0,51	0,32	0,51	0,32
1,00	0,62	1,02	0,58	1,01	0,60
1,51	0,90	1,51	0,85	1,51	0,88
2,20	1,30	2,22	1,25	2,21	1,27
3,04	1,73	3,04	1,72	3,04	1,72
3,93	2,23	3,92	2,23	3,92	2,23
5,30	2,97	5,29	2,97	5,30	2,97
6,92	3,85	6,90	3,84	6,91	3,85
8,66	4,80	8,68	4,80	8,67	4,80
10,51	5,78	10,52	5,77	10,51	5,78
12,38	6,78	12,40	6,75	12,39	6,77
Parâmetros					
K _D (cm ³ (CNTP)·cm ³ ·atm ⁻¹)	0,5532		0,5512		0,5522

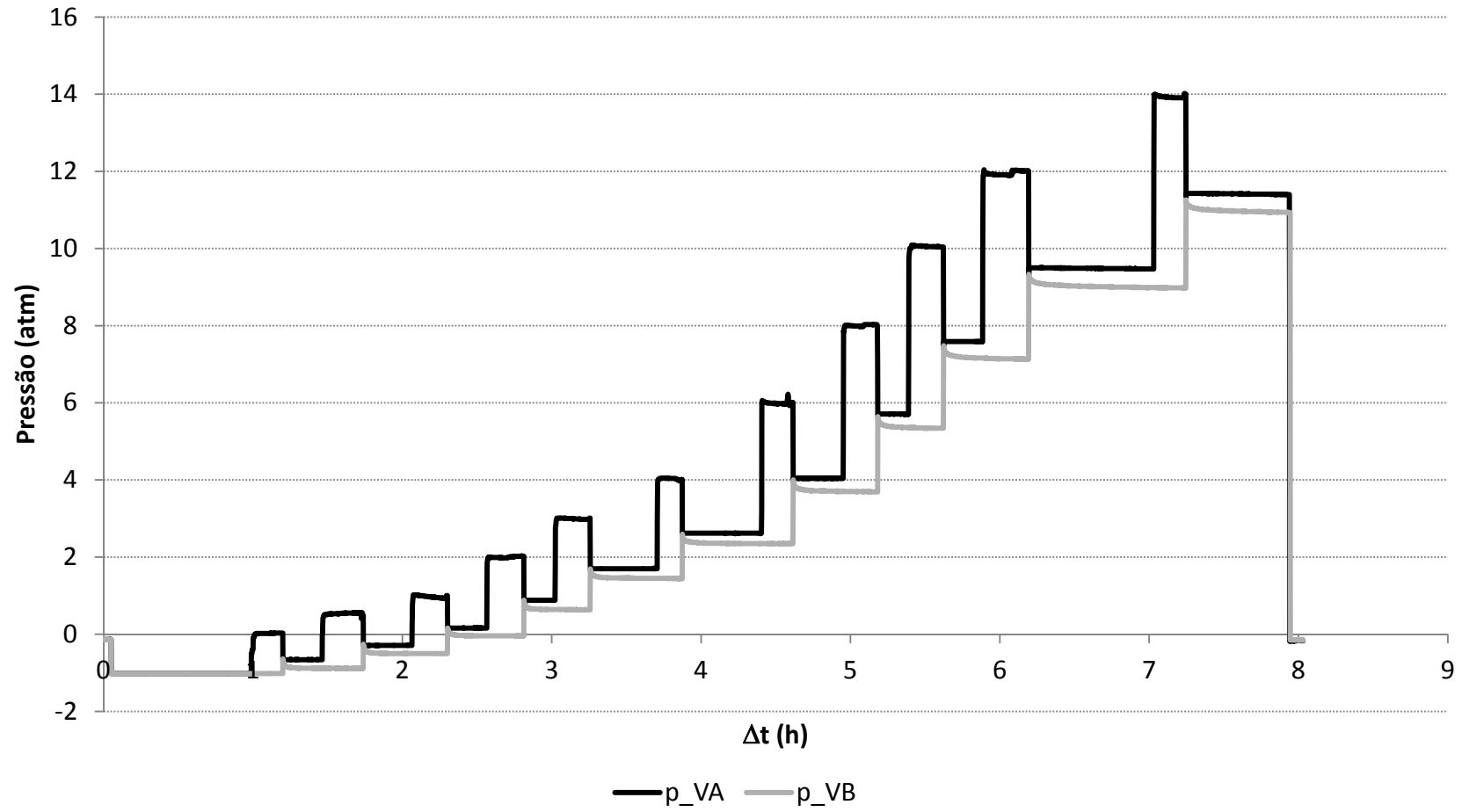
Página intencionalmente deixada em branco.

Figura C.4 - Corrida experimental do teste de sorção na membrana de TAC para o gás nitrogênio.

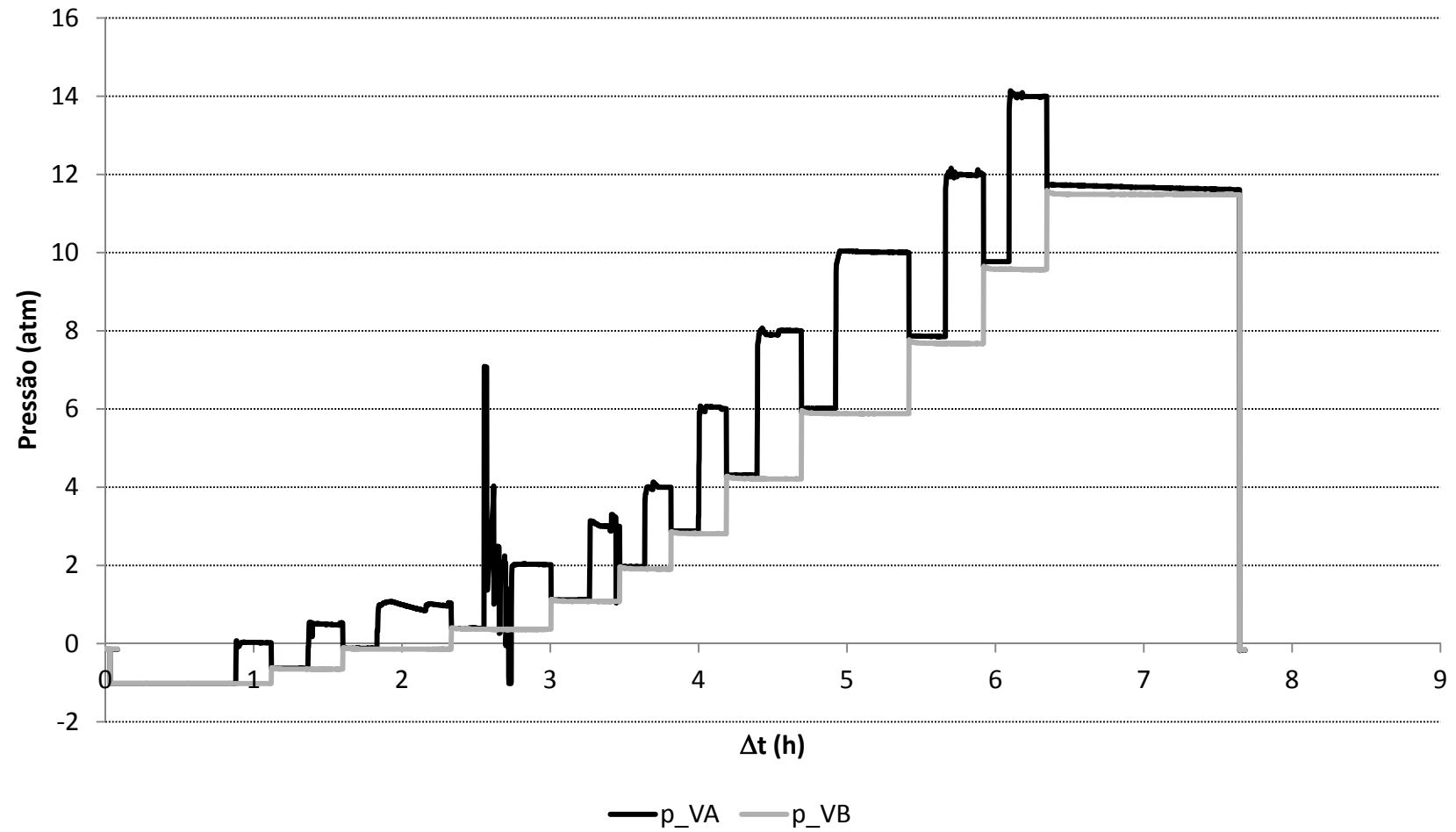


Página intencionalmente deixada em branco.

Figura C.5 - Corrida experimental do teste de sorção na membrana de TAC para o gás dióxido de carbono.



Página intencionalmente deixada em branco.

Figura C.6 - Corrida experimental do teste de sorção na membrana de TAC para o gás metano.

Página intencionalmente deixada em branco.

Tabela C.4 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com nitrogênio para a membrana de TAC.

Teste 1		Teste 2		Média	
p _{N2} (atm)	C _{N2} (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p _{N2} (atm)	C _{N2} (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p _{N2} (atm)	C _{N2} (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,53	0,24	0,52	0,29	0,53	0,27
1,03	0,40	1,03	0,44	1,03	0,42
1,53	0,66	1,51	0,63	1,52	0,64
2,23	0,88	2,01	0,80	2,12	0,84
3,04	1,11	2,96	1,00	3,00	1,06
3,93	1,34	4,12	1,44	4,03	1,39
5,28	1,67	5,40	1,71	5,34	1,69
6,90	2,09	6,95	2,13	6,92	2,11
8,65	2,57	8,67	2,47	8,66	2,52
10,47	2,85	10,04	2,79	10,25	2,82
12,35	3,23	12,32	3,19	12,33	3,21

Tabela C.5 – Parâmetros do modelo de Dupla-sorção calculados a partir dos dados da Tabela C.4.

Parâmetros	Teste 1	Teste 2	Média
K _D (cm ³ (CNTP)·cm ³ ·atm ⁻¹)	0,1620	0,1658	0,1659
C _H ' (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	1,8581	1,7092	1,7345
b (atm ⁻¹)	0,1664	0,1784	0,1754

Página intencionalmente deixada em branco.

Tabela C.6 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com dióxido de carbono para a membrana de TAC.

Teste 1		Teste 2		Média	
p_CO2 (atm)	C_CO2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CO2 (atm)	C_CO2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CO2 (atm)	C_CO2 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,34	2,29	0,30	2,93	0,32	2,61
0,74	5,09	0,73	5,61	0,73	5,35
1,18	7,56	1,18	8,15	1,18	7,86
1,82	10,45	1,82	11,22	1,82	10,84
2,59	13,67	2,57	14,74	2,58	14,20
3,44	17,01	3,44	18,15	3,44	17,58
4,69	21,41	4,70	22,62	4,70	22,01
6,23	25,78	6,26	27,44	6,24	26,61
7,95	30,51	7,98	32,07	7,97	31,29
9,76	35,27	9,82	36,56	9,79	35,92
11,63	39,53	11,69	41,21	11,66	40,37

Tabela C.7 – Parâmetros do modelo de Dupla-sorção calculados a partir dos dados da Tabela C.6.

Parâmetros	Teste 1	Teste 2	Média
K _D (cm ³ (CNTP)·cm ³ ·atm ⁻¹)	2,0036	2,0680	2,0374
C _H ' (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	21,89384	21,91824	21,8490
b (atm ⁻¹)	0,25209	0,30006	0,2763

Página intencionalmente deixada em branco.

Tabela C.8 - Dados calculados a partir das corridas experimentais com metano para a membrana de TAC.

Teste 1		Teste 2		Média	
p_CH4 (atm)	C_CH4 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CH4 (atm)	C_CH4 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	p_CH4 (atm)	C_CH4 (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,50	0,44	0,49	0,55	0,50	0,50
0,99	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00
1,49	1,34	1,48	1,45	1,48	1,40
2,18	1,97	2,18	2,06	2,18	2,01
2,97	2,72	2,99	2,60	2,98	2,66
3,85	3,34	3,87	3,22	3,86	3,28
5,21	4,04	5,22	4,12	5,21	4,13
6,82	4,57	6,80	5,15	6,81	4,86
8,55	5,41	8,55	5,88	8,55	5,65
10,39	5,81	10,36	6,61	10,37	6,21
12,24	6,40	12,20	7,29	12,22	6,85

Tabela C.9 - Parâmetros do modelo de Dupla-sorção calculados a partir dos dados da Tabela C.8.

Parâmetros	Teste 1	Teste 2	Média
K_D (cm ³ (CNTP)·cm ³ ·atm ⁻¹)	0,1682	0,2713	0,2178
C_H' (cm ³ (CNTP)·cm ⁻³)	6,6963	6,6428	6,6783
b (atm ⁻¹)	0,1581	0,1305	0,1452

Página intencionalmente deixada em branco.

APÊNDICE D
TRABALHOS GERADOS DO ESTUDO

Página intencionalmente deixada em branco.

1. AMBROSI, A; da SILVA, M. K; CARDOZO, N. S. M.; TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of poly(dimethylsiloxane) gas separation membranes. VIII Congreso Ibero-Americano en Ciencias y Tecnología de Membranas, Salta – Argentina, 2012. Trabalho aceito para apresentação na forma de poster.

2. AMBROSI, A; da SILVA, M. K; CARDOZO, N. S. M.; TESSARO, I. C. Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) para a separação de gases. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios – Brasil, 2012. Trabalho aceito para apresentação na forma de apresentação oral.