



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
MODIFICADAS POR RETICULAÇÃO E POR INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTICULAS DE SÍLICA

Daniela Romão de Oliveira

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

Orientadores: Alberto Claudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Março de 2012

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
MODIFICADAS POR RETICULAÇÃO E POR INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTICULAS DE SÍLICA

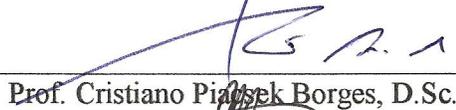
Daniela Romão de Oliveira

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

Examinada por:



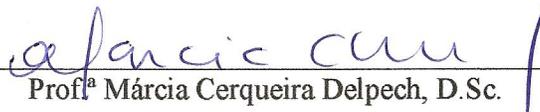
Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.



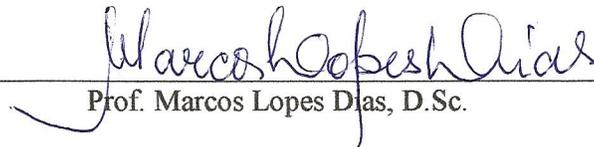
Prof. Cristiano Piatzek Borges, D.Sc.



Prof. Luiz Antônio Pessan, Ph.D.



Prof.ª Márcia Cerqueira Delpech, D.Sc.



Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.



Prof.ª Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Oliveira, Daniela Romão de

Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica/Daniela Romão de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012

XI, 107 p. 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Cristiano Piacsek Borges.

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 96 - 107.

1. Membranas de poliuretano. 2. Reticulação. 3. Nanopartículas de sílica. I. Habert, Alberto Claudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao meu super marido, Hugo Borges, por todo apoio e incentivo, em todos os momentos, sempre, mesmo quando eu desanimava.

À minha família, meus pais, meus irmãos, que sempre me apoiaram mesmo com a distância.

À Liliane que acabou se tornando nestes últimos anos mais do que uma amiga, companheira, confidente e afilhada.

Aos meus orientadores Cristiano e Habert por todo o apoio.

Ao Bob, que sempre me ajudou quando meu sistema dava problema e como deu problema, sem você esta Tese não existiria.

À Beth e a Mariana por toda a ajuda com as análises térmicas e o MEV, muito obrigada!

Aos meus amigos de turma de doutorado: Waltuinho, Silvana e Danielle.

Aos meus colegas de PAM: Sandrinha, Paula, Carol Pitoca, Fred, Felipe, Cristina, Kátia, Lucinda, Aline.

À sala 22: Joel, Jader, Sandrinho.

Sem todos vocês esta Tese não seria possível, muito obrigada!

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
MODIFICADAS POR RETICULAÇÃO E POR INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTICULAS DE SÍLICA

Daniela Romão de Oliveira

Março/2012

Orientadores: Alberto Claudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

Este trabalho visou estudar as modificações obtidas nas membranas de poliuretano (PU) através da reticulação por peróxido de dicumila (DCP) e a incorporação de nanopartículas de sílica (NSi). Para avaliar o efeito das modificações nas propriedades do PU foram preparados filmes poliméricos variando-se a razão DCP/PU agente reticulante (DCP), de 0,1 a 0,5, o tempo de reticulação (1 a 5 horas) e das nanopartículas (12,5%, 30% e 41,7% m/m), na temperatura fixa de 170°C. As membranas foram avaliadas através dos ensaios de resistência ao solvente (tetra-hidrofurano-THF) e sorção a butanol e lactato de butila, foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Permeação de Gases (PG) e Pervaporação (PV). Foi possível reticular o PU, pois o THF não dissolveu os filmes poliméricos, melhorar a permeabilidade dos gases CO₂ e O₂ e com isso também aumentar a seletividade destes gases em relação ao N₂, sendo o melhor resultado obtido na condição de 0,1 DCP/PU, com uma seletividade de 99 do CO₂/N₂. Na PV, a incorporação de NSi e reticulação com DCP nas membranas diminuiu a sorção do lactato de butila, sendo possível aumentar a temperatura de operação de 40 para 90°C.

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE MEMBRANES
MODIFIED BY CROSSLINKING AND SILICA NANOPARTICLES

Daniela Romão de Oliveira

March/2012

Advisors: Alberto Claudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

This work studied some changes in membranes of polyurethanes obtained by crosslinking with dycumil peroxide (DCP) and silica nanoparticles (NSi). To evaluate the effect of changes in the properties of the PU polymer, films were prepared by varying the ratio of DCP/PU, from 0,1 to 0,5 and crosslinking time (1-5 hours) and nanoparticles content (12,5%, 30% and 41,7% m / m) at fixed temperature of 170 ° C. The membranes prepared were evaluated by tests of resistance to solvent (tetrahydrofuran-THF) and sorption of butanol and butyl lactate, they were analyzed by infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), gas permeation (GP) and pervaporation (PV). It was possible to crosslink the PU because the THF did not dissolve the polymer films. Improve the permeability and selectivity of CO₂ and O₂ in relation of N₂, the best result on the condition of 0.1 DCP / PU, with a selectivity of 99 CO₂/N₂. In PV, incorporation of NSi and crosslinking of DCP decreased sorption of butyl lactate, so it was possible to increase the operating temperature from 40 to 90 ° C.

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	Tipos de membranas	6
2.2	Modelo Sorção-Difusão	8
2.2.1	Fatores que afetam a permeabilidade	14
2.2.1.1	Temperatura	14
2.2.1.2	Estrutura química da matriz polimérica	15
2.2.1.3	Cristalinidade	15
2.3	Pervaporação	16
2.3.1	Aplicações do processo de pervaporação	18
2.3.2	Tipos de materiais utilizados para pervaporação	21
2.3.2.1	Membranas Poliméricas	22
2.3.2.2	Membranas inorgânicas e mistas	23
2.3.3	Fatores que afetam o desempenho da membrana de pervaporação	25
2.4	Permeação de Gases	27
2.4.1	Aplicações da Separação de Gases (SG)	28
2.4.2	Tipos de materiais empregados para separação de gases	31
2.4.2.1	Membranas Poliméricas	31
2.4.2.2	Membranas inorgânicas e de matriz mista (MMM)	32
2.4.3	Fatores que afetam o desempenho das membranas de separação de gases	33
2.5	Poliuretanos	35
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
3.1	Metodologia de preparo das membranas	41
3.2	Caracterização das membranas	44
3.2.1	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	45
3.2.2	Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)	45
3.2.3	Análise Termogravimétrica	45
3.2.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	46
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.2.6	Ensaio de sorção	47
3.2.7	Solubilização em THF	47
3.3	Pervaporação	48
3.4	Permeação de Gases	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Caracterização das membranas densas modificadas por reticulação via DCP	54
4.1.1	Reticulação via peróxido de dicumila (DCP)	54
4.1.2	Resistência ao solvente (THF) e ensaios de sorção	56
4.1.3	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	59
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	61
4.1.5	Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	62
4.1.6	Ensaio de Pervaporação	68
4.1.7	Ensaio de permeação de gases	72
4.2	Caracterização das membranas modificadas por incorporação de nanopartículas de sílica	75
4.2.1	Avaliação morfológica da incorporação de nanopartículas de sílica na matriz polimérica	75
4.2.2	Análises térmicas das membranas PU/NSi	78
4.2.3	Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	80

4.2.4	Ensaio de sorção	82
4.2.5	Ensaio de permeação de gases	82
4.3	Caracterização das membranas modificadas pela reticulação do DCP e com nanopartículas de Sílica	85
4.3.1	Avaliação morfológica da incorporação de nanopartículas de sílica na matriz polimérica das membranas reticuladas com DCP.....	85
4.3.2	Resistência ao solvente (THF)	86
4.3.3	Análises térmicas das membranas PU/DCP/NSi	87
4.3.4	Espectroscopia de infravermelho (FT-IR).....	89
4.3.5	Ensaio de sorção	91
4.3.6	Ensaio de pervaporação	91
4.3.7	Ensaio de permeação de gases	92
5	Conclusões e Sugestões	94
5.1	Conclusões	94
5.2	Sugestões.....	95
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Evolução e perspectiva do mercado norte-americano de membranas para separações de líquidos e gases.....	1
Figura 1.2 - Evolução do número de artigos publicados na base de dados <i>Science Direct</i> em uma busca com as palavras-chave “poliuretanos e membranas”.....	3
Figura 1.3 - Evolução do número de artigos publicados na base de dados <i>Science Direct</i> em uma busca com as palavras-chave “poliuretanos e reticulação” e “poliuretanos e nanocompósitos”.....	3
Figura 2.1– Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando permeação seletiva através de uma membrana. (HABERT <i>et al.</i> , 2003).....	6
Figura 2.2– Representação esquemática das principais morfologias de membranas. (HABERT <i>et al.</i> , 2003).....	7
Figura 2.3- Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas. As concentrações dos permeantes no interior da membrana, nos lados da alimentação e do permeado, são C_{1i} e C_{2i} , respectivamente. As pressões parciais dos permeantes na alimentação e no permeado são p_{1i} e p_{2i} . (DUARTE, 2003).....	8
Figura 2.4- Ilustração do processo de pervaporação.(Adaptado de BAKER, 2004).....	17
Figura 2.5 - Ilustração esquemática das alternativas para a força motriz na pervaporação. A) sistema a vácuo; B) com gás de arraste; C) por aquecimento. (VILANI, 2006).....	18
Figura 2.6 – Tipos de membranas utilizadas na pervaporação de acordo com a separação a ser realizada.(VILANI, 2006).....	21
Figura 2.7 – Efeito da concentração na alimentação na separação por pervaporação de uma mistura benzeno-ciclohexano (VILLALUENGA e MOHAMMADI, 2000).....	25
Figura 2.8 – Efeito da pressão do permeado no fluxo e seletividade na PV de misturas etanol/benzeno (DUTTA e SIKDAR, 1991).	26
Figura 2.9 - Comportamento do fluxo e da seletividade com a variação da temperatura para mistura benzeno/ciclohexano (VILLALUENGA e MOHAMMADI, 2000).	27
Figura 2.10 – Comportamento típico da dependência da permeabilidade com a pressão para o transporte de gases através de membranas poliméricas. (POLLO, 2006).....	34
Figura 2.11 - Estrutura química do uretano.....	35
Figura 2.12 – Esquematização do processo de síntese do poliuretano por pré-polimerização. (VILANI, 2006).....	36
Figura 2.13 – Representação esquemática de uma cadeia de poliuretano segmentado (a) e associação de segmentos rígidos dentro de domínios de morfologia globular. (POLLO, 2006).....	38
Figura 3.1 – Fórmulas estruturais dos precursores do poliuretano utilizado. (VILANI, 2006).....	40
Figura 3.2 – Preparo de membranas densas.	42
Figura 3.3 – Fórmula estrutural do peróxido de dicumila. (FETTES, 1964).....	42
Figura 3.4 – Preparo de membranas densas.	43
Figura 3.5 – Ilustração do sistema de pervaporação.....	49
Figura 3.6 – Representação esquemática do sistema de permeação de gás.	52
Figura 4.1 – Esquematização da decomposição do DCP. (FETTES, 1964).....	55
Figura 4.2 – Radical metileno no MDI. (FETTES, 1964).....	55
Figura 4.3 – Comparativo entre o poliuretano e o poliuretano com agente reticulante (DCP) pelo DSC.	56

Figura 4.4 - Análise de DMA do poliuretano – PU.....	59
Figura 4.5 – Análise de TGA do poliuretano (PU).....	61
Figura 4.6 – Análise de FT-IR das amostras modificadas com variação da concentração de DCP e tempo de reticulação 3 horas.....	64
Figura 4.7 - Análise de FT-IR das amostras modificadas com variação do tempo de reticulação e concentração de 0,1 DCP/PU.....	65
Figura 4.8- Análise de FT-IR das amostras modificadas com variação do tempo de reticulação e concentração de 0,3 DCP/PU.....	66
Figura 4.9 – Avaliação das modificações nas bandas NH e CH pelo FT-IR.	67
Figura 4.10 - Avaliação do deslocamento da banda CO pelo FT-IR.	67
Figura 4.11 – Variação da pressão de vapor do lactato de butila e butanol em função da temperatura.	68
Figura 4.12 – Comparativo dos resultados dos ensaios de pervaporação com a membrana reticulada, 0,1 DCP/PU 3 horas (linha azul) com o equilíbrio líquido-vapor (linha roxa) na temperatura de 60°C.	72
Figura 4.13 – Avaliação do efeito das modificações por DCP na permeação de gases (a) Membranas reticuladas na razão 0,1 DCP/PU e com variação do tempo de reticulação e (b) Membranas reticuladas variando-se a razão DCP/PU e com tempo de reticulação de 3 horas. Permeabilidades (N ₂ (◇), CO ₂ (□) e O ₂ (Δ))	73
Figura 4.14 – Gráfico de Robeson para a separação CO ₂ /N ₂ (Robeson, 2008) e comparação com os resultados obtidos para o PU original (+) e as membranas reticuladas nas seguintes condições: 0,1 DCP/PU; tempo de reação de 1h (○), 2h (x), 3h(◇), 4h(□) e 5h(Δ).....	74
Figura 4.15 – Fotomicrografias da superfície e da seção transversal das membranas contendo nanopartículas de sílica, na concentração 12,5 % m/m.	76
Figura 4.16 - Fotomicrografias da superfície e da seção transversal das membranas contendo nanopartículas de sílica, na concentração 30 % m/m.	77
Figura 4.17 – Perda de massa de membranas de PU/NSi em função da temperatura....	79
Figura 4.18 – FT-IR das amostras de membranas de PU com NSi.	81
Figura 4.19 – Fotomicrografias da superfície e da seção transversal das membranas contendo nanopartículas de sílica e reticuladas com DCP.	86
Figura 4.20 – Perda de massa de membranas PU/DCP/NSi em função da temperatura.89	
Figura 4.21 – Espectros FT-IR das amostras de membranas reticuladas com DCP e com incorporação de NSi.	90

ÍNDICE DE TABELAS

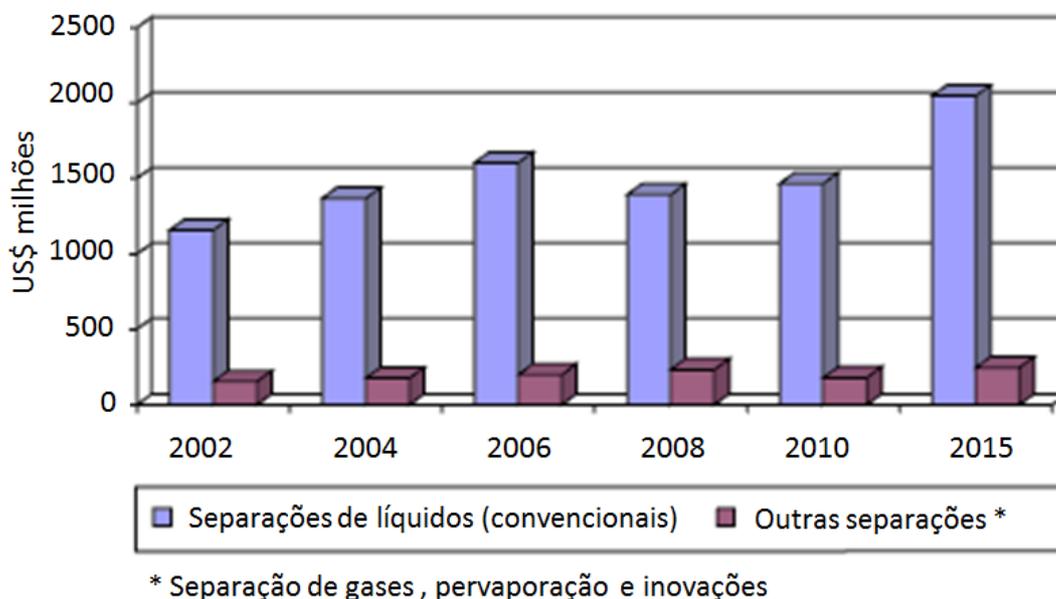
Tabela 2.1 – Recentes trabalhos publicados na literatura sobre pervaporação.	19
Tabela 2.2 – Principais aplicações industriais da SG (adaptado de BERNARDO <i>et al.</i> , 2009).	30
Tabela 2.3 – Principais polímeros empregados industrialmente em membranas para separação de gases. (adaptado de BERNARDO <i>et al.</i> , 2009).	31
Tabela 3.1 – Especificação do poliuretano utilizado no preparo das membranas.	40
Tabela 3.2 - Condições utilizadas para a cromatografia gasosa.	50
Tabela 4.1 – Avaliação da dissolução das amostras das membranas modificadas com DCP por THF.	57
Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios de sorção.	58
Tabela 4.3 – Determinação da temperatura de transição vítrea através do DMA.	60
Tabela 4.4 – Parâmetros termogravimétricos investigados para o poliuretano e suas modificações.	62
Tabela 4.5 – Ensaios de pervaporação com a membrana de poliuretano não modificada.	69
Tabela 4.6 – Ensaios de pervaporação com a membrana de poliuretano modificada pela reação de reticulação com DCP (DCP/PU = 0,1; tempo de reação = 3 horas).	71
Tabela 4.7 – Resultados obtidos pela análise de DMA das membranas de PU/NSi.	78
Tabela 4.8 – Resultados de TGA para as membranas de poliuretano e poliuretano com sílica.	80
Tabela 4.9 – Ensaios de sorção nas membranas de poliuretano e com nanopartículas de sílica.	82
Tabela 4.10 – Permeabilidades de gases em membranas de PU/NSi segundo o modelo de Maxwell e obtidas experimentalmente.	83
Tabela 4.11 – Avaliação da dissolução das amostras modificadas com DCP e NSi após 168h imersas em THF.	87
Tabela 4.12 – Temperatura de transição vítrea das membranas de PU/DCP/NSi.	88
Tabela 4.13 – Resultados da decomposição térmica das membranas de PU/DCP/NSi.	88
Tabela 4.14 – Ensaios de sorção nas membranas de PU/DCP/NSi.	91
Tabela 4.15 – Ensaios de pervaporação com a membrana 0,1 DCP/PU e 1% NSi.	92
Tabela 4.16 – Permeabilidade de gases puros nas membranas PU/DCP/NSi obtidas experimentalmente e estimadas pelo modelo de Maxwell.	93

1 INTRODUÇÃO

No início da década de sessenta, alguns trabalhos demonstraram pela primeira vez a viabilidade técnica e econômica dos processos de separação por membranas (PSM), com a dessalinização de água por osmose inversa (HABERT *et al.*, 2006).

De lá para cá, o mercado de separação por membranas cresceu muito, por exemplo, no mercado norte-americano, os processos combinados de separações de líquidos e gases foi estimado em aproximadamente US\$ 1,7 bilhões em 2010, tendo uma previsão de crescimento anual de 6,9%. Com isso a estimativa para o mercado estadunidense de separações com membranas é que, em 2015, atinja 2,3 bilhões de dólares, segundo o relatório da *BCC Research*, como mostra a Figura 1.1.

As vendas combinadas dos produtos utilizados na separação de gases, pervaporação, e processos inovadores têm uma previsão de crescimento de 6,6% ao ano até 2015, partindo de US\$ 180 milhões em 2010 para US \$ 247 milhões em 2015.



Fonte: <http://www.bccresearch.com/report/membrane-tech-liquid-gas-separations-mst041e.html>

Figura 1.1- Evolução e perspectiva do mercado norte-americano de membranas para separações de líquidos e gases.

Os PSM tornaram-se comercialmente atrativos por suas características técnicas e econômicas. São processos que demandam pouca energia, pois não há mudança de fase ou regeneração de componentes na separação, além de apresentarem grande especificidade na separação, seja pelo tamanho molecular ou pelo comportamento físico-químico dos compostos envolvidos, sendo incluídos na categoria de processos com tecnologia limpa. A operação e o escalonamento, por sua natureza modular, são simples (HABERT *et al.*, 2006).

Segundo BAKER, 2010, há 20 anos já se previa a necessidade de desenvolvimento de membranas resistentes a solventes e específicas para a separação de misturas orgânicas por pervaporação. No caso da separação de gases, a grande necessidade naquela época era o desenvolvimento de membranas com materiais mais seletivos e para a separação de gases ácidos. Apesar de todas as pesquisas desenvolvidas estes problemas ainda persistem nos dias atuais.

Neste contexto inserem-se os poliuretanos, que é uma família de polímeros de engenharia, versáteis, apresentam boa resistência mecânica e química, além de boa permeabilidade, mostrando-se promissores para os PSM.

Devido à sua versatilidade, os poliuretanos vêm sendo estudados para diversos PSM (separação de gases, pervaporação, permeação de vapor), uma intensa pesquisa tem sido realizada nos últimos investigando-se esses materiais. Esta tendência é claramente mostrada na Figura 1.2, a qual apresenta a evolução do número de artigos científicos presentes na base de dados do *Science Direct* que são obtidos em uma busca usando como palavras-chave “poliuretanos” e “membranas”. Somente este ano foram publicados mais de 1000 artigos, sendo um número praticamente 3 vezes maior do que no início da década passada.

Mesmo apresentando excelentes propriedades físico-químicas, devido a especificidade de cada processo, alguns polímeros necessitam de modificações para transformar estes materiais em produtos finais mais eficientes. É essencial que as propriedades como a composição química na matriz polimérica, hidrofobicidade, rugosidade e densidade de reticulação sejam melhoradas para o sucesso destes materiais nos processos de separação por membranas (PSM).

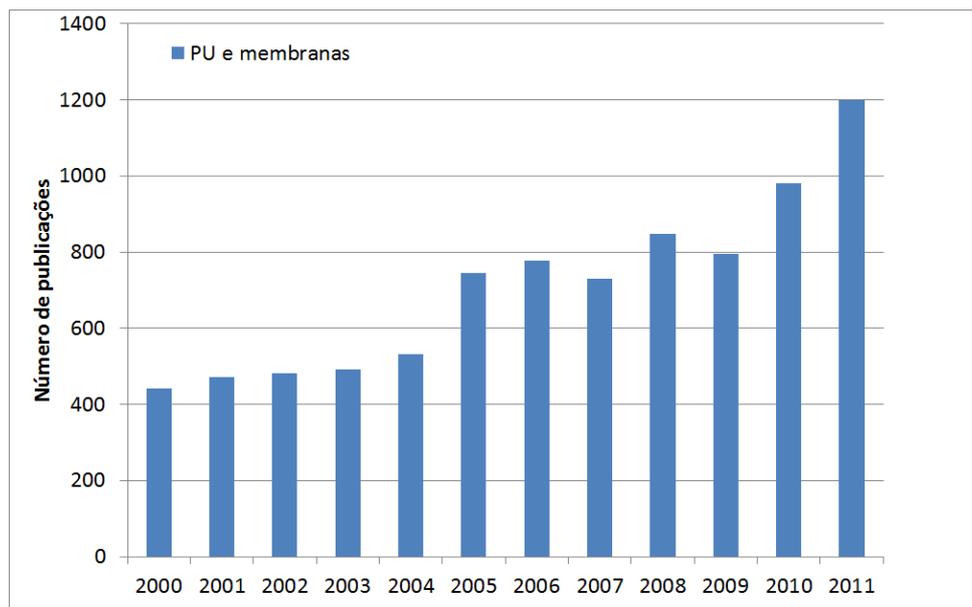


Figura 1.2 - Evolução do número de artigos publicados na base de dados *Science Direct* em uma busca com as palavras-chave “poliuretanos e membranas”.

As propriedades de transporte em membranas poliméricas são dependentes da natureza e das proporções dos constituintes. Portanto, modificações na estrutura das membranas poliméricas através de reticulação ou incorporação de aditivos inorgânicos, tais como argila, zeólita e sílica, têm sido relatadas por muitos autores na literatura (SU *et al.*, 2006, LUE *et al.*, 2006, FOUAD e FENG, 2008, BERNARDO *et al.*, 2009, AHN *et al.*, 2010, SADEGHI *et al.*, 2011). Estas modificações também vêm sendo muito estudadas nos últimos anos para os poliuretanos, como pode ser observado pela Figura 1.3.

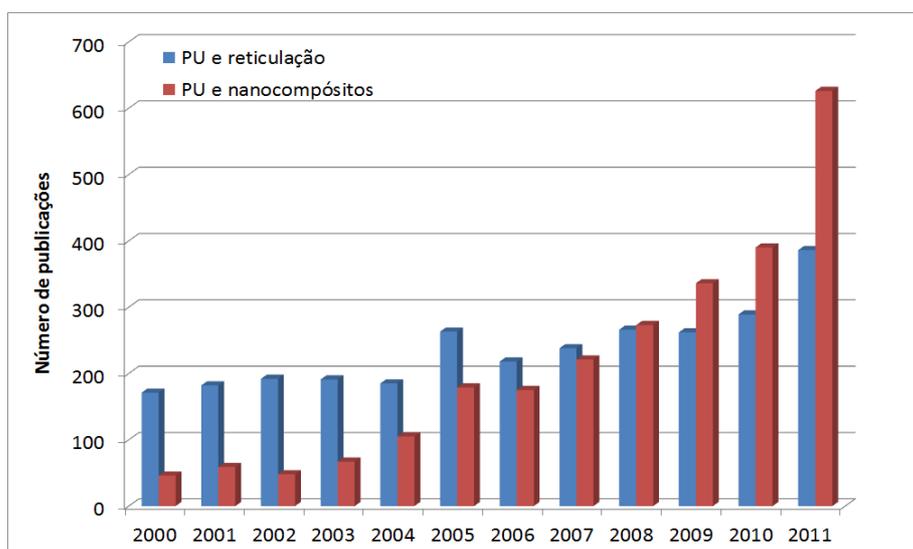


Figura 1.3 - Evolução do número de artigos publicados na base de dados *Science Direct* em uma busca com as palavras-chave “poliuretanos e reticulação” e “poliuretanos e nanocompósitos”.

Com base nestas considerações, vislumbra-se o objetivo do presente trabalho que foi o preparo e a caracterização de membranas reticuladas por peróxido de dicumila (DCP) e a incorporação de nanopartículas de sílica, visando o aprimoramento das propriedades de transporte das membranas de poliuretano para aplicação nos processos de separação de gases e pervaporação. As principais vantagens do desenvolvimento deste tipo de membrana estão associadas ao seu simples preparo e manuseio, além do custo relativamente baixo.

Diante do contexto apresentado, o presente trabalho associou o interesse científico pela melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nas modificações das membranas preparadas, associado ao interesse tecnológico com o desenvolvimento de materiais promissores para a separação de gases (CO_2/N_2) e pervaporação. Neste trabalho, a ênfase foi dada no desenvolvimento de membranas poliméricas e de matriz mista densas, aproveitando a experiência acumulada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ. Vale comentar que os materiais empregados já foram investigados anteriormente no PAM, por exemplo, o uso de poliuretano para o preparo de membranas densas já foi bastante estudado, podendo-se citar o preparo de membranas para recuperação de vapores orgânicos (BRAGA Jr, 2011), preparo de membranas contendo transportadores metálicos para separação de olefinas/parafinas (POLLO, 2008, DUARTE, 2003), preparo de membranas modificadas superficialmente por plasma para pervaporação (VILANI, 2006), preparo de membranas para a separação de CO_2 do gás natural (BORGES, 1985) e para separação de etanol e água por pervaporação (PESSOA, 1983); o peróxido de dicumila (DCP) foi utilizado por BORGES, 1993, para reticulação do EPDM, e as nanopartículas de sílica por MOREIRA, 2008, para a modelagem dos poros em membranas de carbono do tipo fibra-oca.

Esta Tese encontra-se estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica do modelo de sorção-difusão que explica o transporte através das membranas para os processos de separação de gases e pervaporação, os principais materiais empregados e aplicações industriais destes processos e por último o poliretano.

O capítulo 3 apresenta a metodologia e os materiais empregados para o preparo e caracterização das membranas reticuladas e com nanopartículas de sílica, bem como

descreve a metodologia utilizada nos ensaios de permeação de gases e pervaporação e todas as técnicas e ferramentas utilizadas para compreender os efeitos das modificações investigadas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos separando-se a caracterização das membranas em 3 tópicos: membranas modificadas por reticulação através do DCP, membranas com nanopartículas de sílica e membranas modificadas por reticulação com incorporação de nanopartículas de sílica.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e observações decorrentes dos resultados obtidos e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tipos de membranas

A membrana pode ser definida como barreira que separa duas fases, restringindo a passagem total ou parcial de uma ou várias espécies presentes nas fases. Usualmente, são geradas duas correntes, uma denominada “concentrado”, mais rica na espécie menos permeável, e outra, chamada “permeado”, mais diluída em relação a esta mesma espécie, como representado esquematicamente na Figura 2.1.

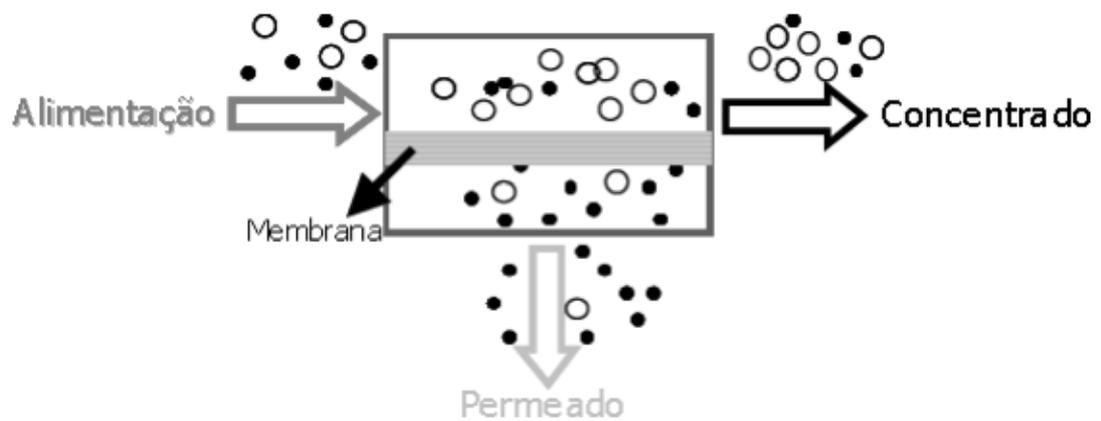
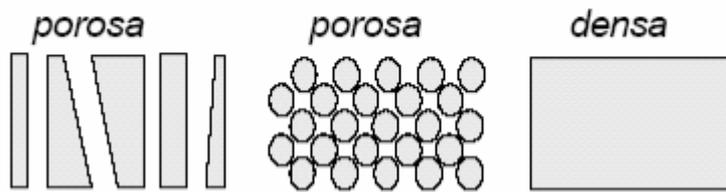


Figura 2.1– Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando permeação seletiva através de uma membrana. (HABERT *et al.*, 2003)

As membranas sintéticas podem ser obtidas a partir de materiais como polímeros, cerâmicas e metais, sendo classificadas como: densas ou porosas, anisotrópicas ou isotrópicas, compostas ou integrais, de acordo com a sua morfologia (Figura 2.2). A membrana é denominada densa ou porosa devido sua característica da superfície que está em contato com a mistura a ser separada (BAKER, 2004). Ambas podem apresentar variações na sua morfologia ao longo da espessura, sendo então denominadas como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas) e por último, como integral, quando apenas um material (polímero) é utilizado no seu preparo ou composta quando o material do suporte poroso é diferente da camada seletiva na superfície (pele).

Membranas Isotrópicas (simétricas)



Membranas Anisotrópicas (assimétrica)



Figura 2.2– Representação esquemática das principais morfologias de membranas. (HABERT *et al.*, 2003)

Quanto a sua geometria as membranas podem ser planas ou cilíndricas. Na geometria cilíndrica são encontradas as membranas dos tipos tubular, capilar e de fibra oca. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral. As membranas cilíndricas darão origem aos módulos de fibra oca ou capilares e módulos tubulares (HABERT *et al.*, 2003).

As membranas mais utilizadas para a separação de gases e pervaporação são as membranas densas e as membranas anisotrópicas compostas, uma vez que, em ambos os processos, a separação não ocorre por exclusão de tamanho e sim através do modelo de sorção-difusão, que será detalhado a seguir.

2.2 Modelo Sorção-Difusão

A teoria da solução-difusão é a mais aceita como o mecanismo de transporte de massa através de uma membrana não-porosa, e foi proposta por Graham em 1866, a partir de intensa pesquisa com permeação de gás através de membranas densas homogêneas (BAKER, 2004). Este é o modelo utilizado para pervaporação e permeação de gases em membranas densas, considerando-se três etapas fundamentais: a primeira etapa é a sorção das moléculas na superfície da membrana; seguida pela difusão das espécies dissolvidas através da matriz da membrana; e na última etapa ocorre a dessorção das espécies dissolvidas para o lado do permeado, como ilustrado na Figura 2.3.

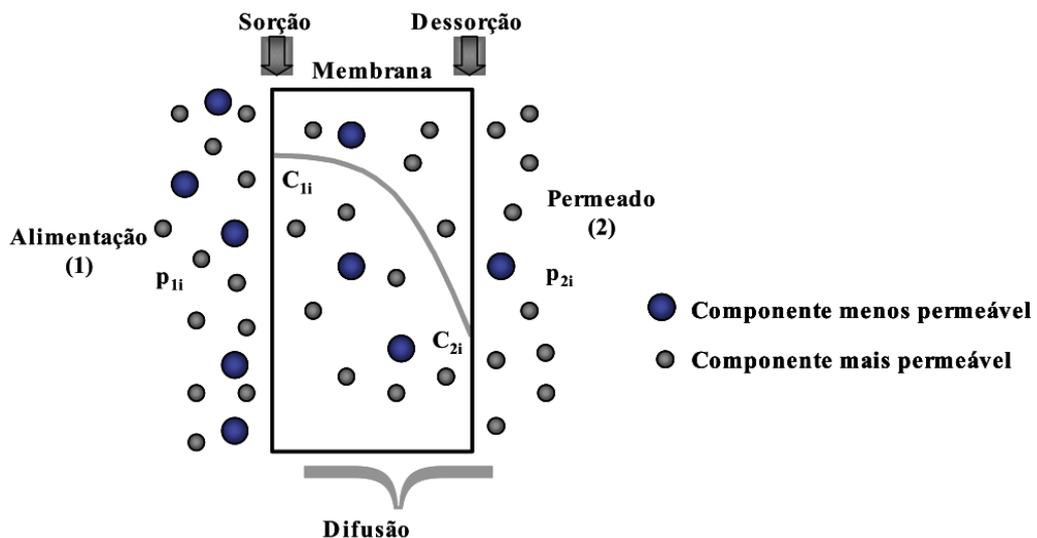


Figura 2.3- Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas. As concentrações dos permeantes no interior da membrana, nos lados da alimentação e do permeado, são C_{1i} e C_{2i} , respectivamente. As pressões parciais dos permeantes na alimentação e no permeado são p_{1i} e p_{2i} . (DUARTE, 2003)

As duas primeiras etapas, sorção e difusão são as determinantes para o transporte através da membrana. A etapa de sorção está relacionada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases fluida e polimérica e depende da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico. Na etapa de sorção pode ocorrer o aumento de volume da matriz da membrana, fenômeno conhecido como inchamento ou plastificação, em que se gera uma reestruturação do polímero devido ao afastamento das suas cadeias, facilitando a difusão dos penetrantes e causando, assim, um aumento do fluxo de permeado. Como consequência também desse aumento, tem-se a redução da

capacidade seletiva da membrana. Devido a este efeito, o fator de separação não pode ser estimado diretamente dos dados de permeação de componentes puros. Além disso, efeitos de acoplamento, isto é, a modificação do fluxo permeado de um componente da mistura pela permeação de outro componente, também dificultam a previsão com base nos dados dos componentes puros.

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

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

De acordo com BAKER, 2004, a descrição matemática do transporte pode ser realizada correlacionando o fluxo permeado, J_i , de um determinado componente ao gradiente de seu potencial químico como mostrado na Equação (1).

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

Onde $d\mu_i/dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i e L_i é um coeficiente fenomenológico de proporcionalidade.

Quando a força-motriz é restrita aos gradientes de pressão e concentração, o potencial químico é descrito pela Equação (2).

$$d\mu_i = RTd \ln(\gamma_i x_i) + v_i dp \quad (2)$$

Onde x_i é a fração molar do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade, p é a pressão e v_i é o volume molar do componente i . Para fases incompressíveis, tais como membranas sólidas, o volume não muda com a pressão, sendo considerado constante, e a integração da Equação (2) em relação à concentração e pressão assume a forma expressa na Equação (3).

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i(p - p_i^o) \quad (3)$$

Onde o μ_i^o é o potencial químico padrão na pressão de referência p_i^o . Para gases compressíveis, o volume molar muda com a pressão, portanto usando a Lei dos gases ideais, a integração da Equação (2) resultaria na Equação (4).

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i x_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^o} \quad (4)$$

Afirmando que o potencial químico na referência, μ_i^o , é o mesmo nas Equações (3) e (4), a pressão de referência (p_i^o) pode ser definida como a pressão de vapor na saturação (p_i^{sat}) e as equações podem ser reescritas nas Equações (5) e (6).

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i(p - p_i^{sat}) \quad (5)$$

Para o permeante presente na membrana, e como:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i x_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^{sat}} \quad (6)$$

Para a espécie na fase gasosa.

Uma consideração usual é admitir o equilíbrio entre as interfaces da membrana e a fase gasosa, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado. A segunda consideração é que a pressão aplicada em uma membrana densa é constante ao longo de toda a sua espessura, sendo o gradiente de potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração. De acordo com a primeira consideração, o potencial químico da espécie na fase fluida e na fase membrana podem ser igualados, obtendo-se a relação entre as concentrações do componente na fase fluida e na membrana, como descrito pela Equação (7).

$$C_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0} C_{i_0} P_0}{\gamma_{i_0(m)} P_{i_{sat}}} \quad (7)$$

Onde $C_{i_0} P_0$ é a pressão parcial de i na alimentação, P_{i_0} , dando origem na Equação (8).

$$c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0} P_{i_0}}{\gamma_{i_0(m)} P_{i_{sat}}} \quad (8)$$

O termo $\gamma_{i_0}/P_{i_{sat}} \cdot \gamma_{i_0(m)}$ é definido como o coeficiente de sorção, S_i . Assim, a relação entre as concentrações do componente i na interface alimentação/membrana (índice o) pode ser escrita conforme a Equação (9).

$$c_{i_0(m)} = S_i P_{i_0} \quad (9)$$

Da mesma forma, para a concentração do componente i na interface membrana/permeado (índice l), tem-se a Equação (10).

$$c_{i_l(m)} = S_i P_{i_l} \quad (10)$$

Considerando o regime estabelecido e substituindo a expressão do potencial químico apenas em função da concentração, obtém-se o fluxo através da membrana do componente em função da diferença de concentração entre os lados da alimentação e do permeado, ou seja, descrito de acordo com a primeira lei de Fick, Equação (11).

$$J = \frac{D_i (c_{i_0(m)} - c_{i_l(m)})}{l} \quad (11)$$

Onde l é a espessura da membrana e D_i o coeficiente de difusão. A substituição das equações de equilíbrio nas interfaces da membrana com as fases fluidas fornece a Equação (12).

$$J_i = \frac{D_i S_i (P_{i_0} - P_{i_l})}{l} \quad (12)$$

Onde o produto $D_i S_i$ é definido como permeabilidade, P_i , do componente i na membrana, resultando na Equação (13).

$$J_i = \frac{P_i (p_{i_0} - p_{i_1})}{l} \quad (13)$$

Esta equação se restringe a sistemas que se comportam de acordo com as considerações admitidas anteriormente, ou seja, há um gradiente de concentração na membrana, mas não há um gradiente de pressão; a sorção de um componente dentro da membrana é proporcional à sua atividade no gás adjacente, mas independe da pressão total. A partir do que foi exposto, a permeabilidade também pode ser escrita a partir da Equação (14).

$$P_i = \frac{D_i \cdot \gamma_i}{\gamma_{i(m)} \cdot P_{i_{sat}}} \quad (14)$$

Esta equação, apesar de não ser comumente usada para expressar a permeabilidade da membrana é interessante por demonstrar que elevados coeficientes de permeabilidade podem ser obtidos para compostos com: alto coeficiente de difusão (D_i), limitada afinidade para a fase fluida (alto γ_i), alta afinidade pelo material da membrana (pequeno $\gamma_{i(m)}$), e uma baixa pressão de saturação (p_i^{sat}). De forma geral, o aumento da massa molar dos permeantes acarreta uma diminuição tanto no valor de p_i^{sat} quanto no valor de D_i , criando um efeito competitivo no coeficiente de permeabilidade. Em polímeros vítreos, nos quais a etapa de difusão é a limitante, a permeabilidade cai drasticamente com o aumento da massa molar. Por outro lado, em polímeros elastoméricos, os dois efeitos são mais balanceados. Nestes, p_i^{sat} é o termo dominante e a permeabilidade aumenta com a massa molar até um determinado valor limite (BAKER e WIJMANS, 1995). A determinação experimental da permeabilidade pode ser obtida através do rearranjo da equação (13), resultando na Equação (15).

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p / l} \quad (15)$$

De acordo com esta equação, a permeabilidade é função do fluxo (quantidade do permeante i por unidade de tempo e área) que passa através de um filme de espessura l , por unidade de pressão. A eficiência da separação de uma membrana é descrita como a razão entre os componentes no permeado sobre a razão destes componentes na alimentação, esta eficiência é conhecida como seletividade (α_{AB}), como exemplificado a na Equação (16).

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (16)$$

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

Como foi dito anteriormente, este modelo (sorção-difusão) é utilizado para descrever tanto a permeação de gases quanto a pervaporação, sendo que para esta última, como a pressão de operação do lado do permeado é muito pequena, o fluxo de permeado para cada espécie através da membrana é essencialmente proporcional a sua permeabilidade, bem como a sua atividade na alimentação.

Conforme definida anteriormente, a permeabilidade é o produto dos coeficientes de sorção e de difusão. A solubilidade e a difusividade em um material polimérico são funções de muitas variáveis, principalmente da natureza química do polímero e do permeante (KOROS e MOADDEB, 1996). Para obter um melhor entendimento sobre os fenômenos que ocorrem durante a permeação, é conveniente estudar os fatores que afetam a permeabilidade de um modo geral, considerando a morfologia e os estados de transição do polímero.

2.2.1 Fatores que afetam a permeabilidade

A seguir são apresentados os fatores que afetam a permeabilidade.

2.2.1.1 Temperatura

Os coeficientes de permeabilidade e de difusividade são dependentes da temperatura e podem ser descritos pelas seguintes relações de Arrhenius (MATSUNAGA *et al.*, 2005), representadas pelas equações (17) e (18).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (17)$$

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) \quad (18)$$

Onde E_D e E_P são as energias aparentes de ativação envolvidas no processo de difusão e permeação, D_0 e P_0 são os fatores pré-exponenciais, e, R e T são a constante universal dos gases e a temperatura, respectivamente. Já o efeito da temperatura na solubilidade é expressa em termos da equação de vant'Hoff, Equação (19).

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (19)$$

Onde S_0 é o fator pré-exponencial e ΔH_s é o calor de solução do permeante no polímero. A energia de ativação, E_D , é sempre positiva, uma vez que está associada à energia requerida para vencer as forças de coesão das cadeias poliméricas, e, conseqüentemente, há um aumento de D com a temperatura. O ΔH_s pode ser positivo ou negativo, dependendo do sistema polímero-permeante considerado. Logo, o comportamento da permeabilidade com a temperatura é função da etapa dominante, sorção ou difusão.

2.2.1.2 Estrutura química da matriz polimérica

Mudanças na estrutura química do polímero podem alterar suas propriedades de separação. A difusividade dos permeantes e, conseqüentemente, a permeabilidade, podem ser diminuídas pela adição de substituintes que reduzam a flexibilidade das cadeias. A presença de grupamentos volumosos ou rígidos, como por exemplo, grupos aromáticos, diminuem o coeficiente de difusão dos permeantes. A presença de grupamentos mais flexíveis produz o efeito inverso, pois aumenta a mobilidade segmental das cadeias poliméricas.

As mudanças na estrutura química do polímero podem afetar de maneiras distintas o comportamento da permeabilidade e o efeito final pode ser difícil de antecipar. Por exemplo, a presença de grupamentos rígidos também pode diminuir a eficiência de empacotamento das cadeias, contribuindo para aumentar a fração de volume livre e o coeficiente de difusão. O resultado final desses efeitos de competição é difícil de se prever (GHOSAL e FREEMAN, 1994).

2.2.1.3 Cristalinidade

Polímeros semi-cristalinos são aqueles que apresentam regiões com um empacotamento bem uniforme de suas cadeias. A cristalinidade influencia ambos coeficientes, de solubilidade e difusividade, conseqüentemente a permeabilidade. Os domínios cristalinos, que são regiões muito mais densas e bem ordenadas que as regiões amorfas, são impermeáveis e reduzem a mobilidade segmental das cadeias do polímero, impedindo a rotação dos segmentos, aumentando a rigidez e diminuindo os coeficientes de difusão.

Um polímero semicristalino é constituído basicamente de duas fases, uma fase cristalina impermeável e outra amorfa permeável. Cabe ressaltar que tanto a sorção, quanto a difusão de um permeante, ocorrem na fase amorfa. O modelo mais simples e mais comumente usado para expressar o coeficiente de permeabilidade, levando em consideração a presença da fase cristalina é dado pela Equação (20).

$$P = (S_a \phi_a) \left(\frac{D_a}{\tau \beta} \right) \quad (20)$$

Onde S_a , D_a e ϕ_a são os coeficientes de solubilidade, difusividade e fração molar da fase amorfa, respectivamente. O fator de tortuosidade, τ , leva em consideração o caminho que as moléculas são forçadas a percorrer devido à presença da fase cristalina, e o fator de imobilização de cadeia, β , leva em conta a redução da mobilidade segmental imposta pela presença dos cristais (ROGERS, 1968).

Outros fatores que afetam a permeabilidade característicos de cada processo (pervaporação e separação de gases) serão demonstrados nos seus respectivos tópicos, assim como será feita uma revisão das principais aplicações e materiais usados nestes PSM.

2.3 Pervaporação

O processo de pervaporação pode ser interpretado com uma combinação entre permeação e evaporação, pois a alimentação é uma corrente líquida e o permeado vapor. O vapor é enriquecido no componente que permeia preferencialmente, já o concentrado é enriquecido no componente que tem menor afinidade pela membrana e depois pode voltar ao processo ou ser reciclado (BAKER, 2004), como pode ser observado pela Figura 2.4.

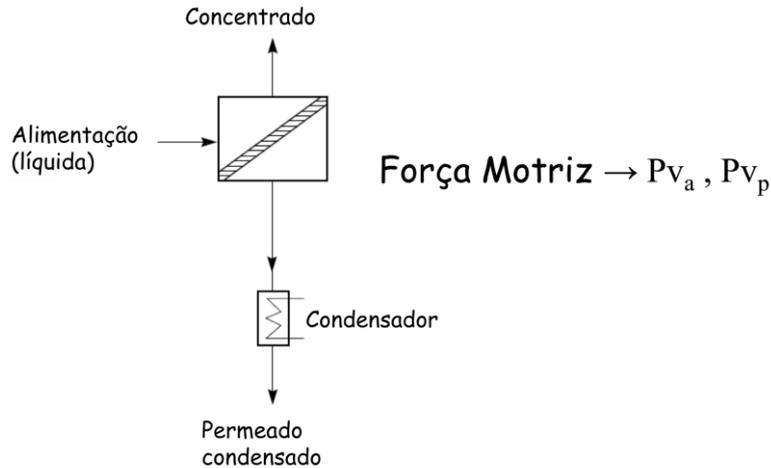


Figura 2.4- Ilustração do processo de pervaporação.(Adaptado de BAKER, 2004)

Como foi visto anteriormente, pelo modelo de sorção-difusão o transporte através da membrana ocorre através da diferença de potencial químico entre a solução de alimentação e o permeado. Por simplicidade e conveniência o gradiente de concentração, ou de pressão parcial, é amplamente adotado como força motriz para a pervaporação. Desta maneira, os efeitos de não idealidade são representados com expressões semi-empíricas, tanto para relacionar a concentração dos permeantes na fase líquida com a concentração na membrana, como para descrever a dependência do fluxo permeado com a concentração.

Esta diferença de concentração, ou de pressão parcial, pode ser criada aplicando-se vácuo no lado do permeado para manter a pressão de vapor do permeado mais baixa que a pressão parcial do líquido. A pervaporação a vácuo é a mais utilizada nos módulos desse processo, porém outros procedimentos estão disponíveis. A Figura 2.5 representa esquematicamente a pervaporação a vácuo (A), pervaporação com purga de gases inertes (B), pervaporação térmica (C). Outras possibilidades também podem ser encontradas: extração, destilação osmótica, pervaporação com pressão motriz saturada e pervaporação induzida eletricamente (GEORGE e THOMAS, 2001).

sendo bastante investigada conforme relatado por SMITHA *et al.*, 2004. Estes autores apresentaram uma extensa revisão sobre os diferentes materiais utilizados na síntese de membranas, as seletividades, fluxos permeados e temperatura empregados na pervaporação. A Tabela 2.1, cita os mais recentes trabalhos apresentados na literatura, destacando-se o material empregado na síntese das membranas e as aplicações da pervaporação. Como pode-se observar a maior parte dos trabalhos publicados recentemente está concentrada no desenvolvimento de novos materiais e a principal aplicação ainda é a separação água/orgânicos.

Tabela 2.1 – Recentes trabalhos publicados na literatura sobre pervaporação.

REFERÊNCIA	MATERIAL	APLICAÇÃO
SUNITHA <i>et al.</i> , 2012	Quitosana	Separação álcool/água
HONG <i>et al.</i> , 2012	Membrana composta de PDMS	Separação ácido acético/água
ZHU <i>ET al.</i> , 2012	Membrana híbrida de nano-TiO ₂ e celulose regenerada	Desidratação de caprolactama
AGIRRE <i>et al.</i> , 2011	Membranas comerciais (HybSi®)	Remoção de água da reação 1,1 dietoxi-butano e etanol
TANAKA <i>et al.</i> , 2011	Membranas microporosas de carbono suportadas em α -alumina	Desidratação de solventes orgânicos
VILLEGAS <i>et al.</i> , 2011	Poli-3, hidroxibutirato	Separação Metanol/MTBE
TANAKA <i>et al.</i> , 2010	PDMS/PMHS	Separação acetato de etila/água
VANE <i>et al.</i> , 2010	Zeólita hidrofóbica/Silicone	Separação álcool/água
MA <i>et al.</i> , 2010	Quitosana-PAN	Desidratação do etanol
TRIPATHI <i>et al.</i> , 2010	Quitosana reticulada com nanopartículas de sílica	Desidratação do etanol
ZHU <i>ET al.</i> , 2010	Membrana composta PVA-quitosana e suporte cerâmico	Desidratação de éster
YI <i>et al.</i> , 2010	Membrana híbrida PDMS/Silicato-1	Soluções diluídas de etanol água
SUKITPANEENIT <i>et al.</i> , 2010	PVDF (fibra-oca)	Separação etanol-água
WANG <i>et al.</i> , 2010	PBI/PEI	Desidratação etileno-glicol
HUANG <i>et al.</i> , 2009	Poli-fosfazenos nanotubos/PDMS	Remoção de etanol de soluções aquosas
YAHAYA, 2008	PDMS/PP (fibra-oca)	Remoção de COV's da água
KREITER <i>et al.</i> , 2008	Poli-imida/suporte cerâmico	Desidratação de álcoois

* Poli-dimetil siloxano (PDMS), éter metil-terc-butílico(MTBE), poli-metil hidro-siloxano (PMHS), poli-acrilonitrila (PAN), poli-álcool vinílico (PVA), poli fluoreto de vinilideno(PVDF), poli-benzimidazol (PBI), poli-éter imida (PEI), polipropileno (PP)

Outra linha de estudo sobre a pervaporação é o seu acoplamento a reações de esterificação, como nesta reação a conversão é limitada pelo equilíbrio, através da contínua remoção de água por pervaporação é possível deslocar o equilíbrio para aumentar a conversão em éster (DELGADO *et al.*, 2009, BENEDICT *et al.*, 2006, FIGUEREDO, 2003, LIU *et al.*, 1999). Entretanto, o éster permanece no meio, criando a necessidade de etapas posteriores para sua purificação. Um novo desafio para a pervaporação seria o desenvolvimento de novas membranas para a remoção do éster formado, deslocando igualmente o equilíbrio e simplificando o processo de purificação do mesmo. Esta separação torna-se extremamente difícil devido a presença do álcool que dará origem ao éster no meio reacional, pois o álcool apresenta uma maior pressão de vapor que o éster e é uma molécula menor podendo permear através da membrana mais rapidamente, pelo favorecimento na etapa de difusão. Outra dificuldade é causada pela afinidade do éster com a membrana, aumentando o grau de inchamento da mesma e facilitando a difusão do álcool. Assim, para que esta separação seja possível, a membrana precisa ser especialmente seletiva ao éster que minimize estes efeitos. KORKMAZ *et al.*, 2009, investigaram a reação de esterificação do ácido acético com isobutanol acoplada a pervaporação com a remoção do éster através de uma membrana de poli-dimetilsiloxano (PDMS) reticulada, obtendo uma seletividade de 1,6 e um alto fluxo normalizado. Com o intuito de desenvolver uma membrana que pudesse ser apropriada para a remoção do éster de reações de esterificação, este trabalho também estudou o efeito das modificações (reticulação por peróxido de dicumila e incorporação de nanopartículas de sílica) realizadas na membrana, associada a variação nas composições de alimentação entre butanol e lactato de butila visando este tipo de separação por pervaporação.

Dependendo da constituição da alimentação que se deseja separar é feita a seleção do tipo de material que será empregado na pervaporação. A separação por pervaporação de azeótropos, isômeros ou misturas líquidas termolábeis vêm sendo estudada devido ao seu grande potencial de aplicação industrial (FLEMING e SLATER, 1992). A separação de correntes líquidas utilizando a PV pode ser classificada em três grandes grupos: primeiramente a desidratação de misturas contendo água e orgânicos (REDDY e REINEKE, 1998); em segundo, a remoção de traços de COV de soluções aquosas (BENGTSSON *et al.*, 1993) e por fim a separação de misturas de solventes orgânicos-orgânicos (ENNEKING *et al.*, 1993). Nos subitens a seguir há uma breve

revisão sobre o que há na literatura para membranas poliméricas, membranas de matriz mista e inorgânicas, empregadas neste processo.

2.3.2 Tipos de materiais utilizados para pervaporação

De acordo com VILANI, 2006, a seleção do tipo de membrana utilizada na operação é previamente selecionada de acordo com o tipo de solução problema a ser separada. Geralmente se utiliza membranas hidrofílicas para remoção de água que se apresenta como subproduto de reações químicas. Para remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas são utilizadas preferencialmente membranas hidrofóbicas. Na Figura 2.6 é apresentado um esquema das áreas de aplicação do processo de pervaporação com relação ao tipo de membrana utilizada.

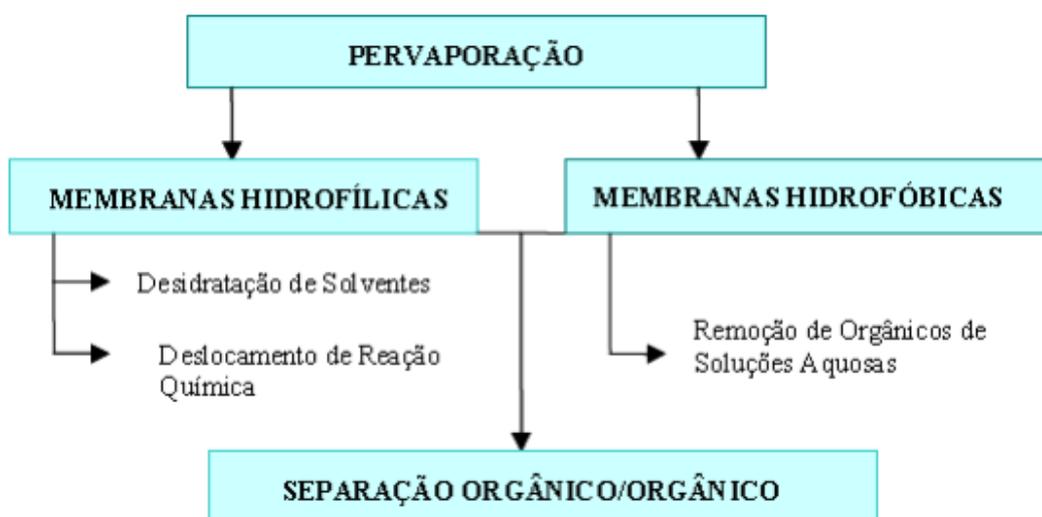


Figura 2.6 – Tipos de membranas utilizadas na pervaporação de acordo com a separação a ser realizada.(VILANI, 2006)

2.3.2.1 Membranas Poliméricas

Como foi visto anteriormente, a primeira aplicação industrial da pervaporação foi a desidratação do etanol, por causa disso as membranas poliméricas hidrofílicas também foram as primeiras para aplicadas industrialmente com a desidratação de solventes orgânicos por pervaporação (SANDER e SOUKUP, 1988). A desidratação de líquidos orgânicos usando este tipo de membrana ainda é a principal aplicação da PV na indústria. Por causa do seu caráter hidrofílico, estas membranas são capazes de extrair água da corrente de alimentação com bons fluxos e seletividade, que estão intimamente relacionados com a estrutura química da camada de separação da membrana e seu grau de reticulação. A grande maioria das membranas hidrofílicas comerciais são de poli(álcool vinílico) (PVA) reticulado termicamente ou reticulado por agentes químicos que melhoram sua resistência química e solvatação. De acordo com a análise sobre PV feita por NEEL (1993) e documentos técnicos das GFT/Sulzer, 90% dos sistemas de PV comercializados no mundo são produzidos pela GFT/Sulzer ou associados, que mantém o monopólio quase que exclusivo para industrialização desta tecnologia. Entre 1984 - que corresponde ao início da operação da primeira unidade industrial de PV, e foi produzida pela GFT - e 1996, 63 sistemas de PV foram comercializados. Havia 22 unidades para desidratação do etanol (primeira aplicação industrial da PV), 16 unidades de desidratação do isopropanol e 12 unidades multi-funcionais usadas para tratamento de solventes orgânicos nos mais diversos meios. Processos de desidratação de propelentes como hidrazina, N,N-dimetilhidrazina e monometil hidrazina usando a PV também têm sido muito estudado (HUANG, 1991).

As membranas organofílicas foram desenvolvidas mais recentemente do que as hidrofílicas (LIPNIZKI *et al.*, 1999). Ao contrário das membranas hidrofílicas, as membranas organofílicas permitem o tratamento de efluentes aquosos para eliminar espécies orgânicas. Hoje, há somente alguns poucos exemplos para a aplicação industrial no tratamento de efluentes aquosos pela PV, especialmente para extração de espécies orgânicas que têm uma baixa solubilidade na água. Há realmente um contraste com o alto número de pesquisas promissoras nesta área e o limitado número de potenciais aplicações. Entretanto, a empresa *Membrane Technology and Research* (EUA), menciona que a recuperação por pervaporação de compostos presentes em aromas pode se tornar uma importante aplicação das membranas organofílicas e muitos

trabalhos vêm sendo publicados nesta área (RIBEIRO Jr, 2005, PEREIRA, 1995, BENGTTSSON *et al.*, 1993). Assim, para esta particular aplicação, a PV oferece uma grande vantagem, pois, neste processo, trabalha-se em baixas temperaturas e, portanto, sem degradar os compostos termolábeis.

Segundo VILANI, 2006, para separação de misturas orgânicas por pervaporação, deve-se considerar primeiramente a corrente de alimentação a ser tratada. Para isso, três aspectos relevantes ao processo, como a seleção do material, a síntese de membrana e a configuração do sistema, devem ser integradas. Desde a década de 60, uma grande quantidade de materiais tem sido usada para a manufatura de membranas destacando-se os materiais poliméricos. As principais considerações a serem feitas para seleção dos materiais poliméricos são as estruturas das membranas, as modificações que podem ser realizadas nestas estruturas e os efeitos das condições do processo utilizando a membrana mais apropriada para a separação da mistura orgânica. A seleção dos materiais poliméricos para separação é baseada principalmente em características como resistência química, capacidade de sorção e boa resistência mecânica, além da permeação preferencial de um dos componentes da mistura a ser separado.

Os principais materiais poliméricos empregados na pervaporação são: acetato de celulose, poli(álcool vinílico), poli(dimetil siloxano), poli(tetra-fluor etileno) e nylon-4. Além destes, os poliuretanos mostram-se como materiais promissores para serem utilizados neste processo, pois, além de quimicamente versáteis, apresentam a boa resistência mecânica e química em relação à solução a ser separada, além de boa permeabilidade. No tópico 2.5 será dada ênfase a este material que foi o objeto de estudo desta tese.

2.3.2.2 Membranas inorgânicas e mistas

De um modo geral, as membranas inorgânicas são mais resistentes tanto térmica quanto mecanicamente que em comparação com as orgânicas. As membranas inorgânicas são compostas pela camada seletiva, que pode ser tanto uma zeólita ou sílica amorfa, e o suporte cerâmico (FENG e HUNAG, 1997, JONQUIERES *et al.*, 2002,).

As zeólitas são materiais microporosos cristalinos que contêm canais e cavidades de dimensões moleculares e, segundo BOWEN *et al.*, 2004, suas principais vantagens são: ausência do problema de inchamento comum nas membranas poliméricas; poros de tamanho molecular possibilitando seletividade elevada; estrutura quimicamente mais estável que a polimérica permitindo separações contendo fortes solventes ou condições mais drásticas de pH; maior estabilidade em altas temperaturas.

As principais vantagens que fazem das zeólitas alternativas atrativas para separação de misturas é a sua seletividade na adsorção e a porosidade elevada. Por outro lado, as membranas compostas por zeólitas são mais caras que as poliméricas, além de serem menos maleáveis e mais susceptíveis a defeitos.

Já as membranas de matriz mista (MMM) são membranas heterogêneas que consistem de material inorgânico disperso em uma matriz polimérica. O conceito de MMM combina as vantagens de cada material: alta seletividade das cargas dispersas, propriedades mecânicas e vantagens econômicas dos polímeros (HASHMIFARD *et al.*, 2010). Os cristais de zeólitas também podem ser misturados a uma matriz polimérica, formando uma membrana mista, que são mais flexíveis e fáceis de trabalhar que as membranas de zeólitas. Idealmente, as partículas de zeólitas aumentam a mobilidade do componente com acesso a sua estrutura porosa e diminuem a mobilidade dos demais. Assim, a incorporação de zeólitas na matriz polimérica possibilita aumentar a permeabilidade na pervaporação e aumento do fator de separação. A natureza hidrofílica ou hidrofóbica das zeólitas permite um eficiente controle das propriedades da membrana visando a separação de misturas água/orgânicos. As membranas com zeólitas hidrofílicas são mais efetivas na desidratação de álcoois e apresentam elevados fatores de separação, enquanto as membranas com zeólitas hidrofóbicas removem traços de compostos orgânicos da água (BOWEN *et al.*, 2004).

Segundo FOUAD e FENG, 2008, vários estudos estão sendo feitos para incorporar materiais microporosos com alta sorção na matriz das membranas poliméricas. As zeólitas são as mais comuns, devido à sua microestrutura bem definida e característica de hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade. Estes autores investigaram a incorporação de um silicato na matriz polimérica do PDMS, na separação do n-butanol de soluções aquosas. Este silicato é uma peneira molecular de sílica organofílica, que mostrou-se eficaz para melhorar a seletividade da membrana devido à sua estrutura cristalina microporosa e superfície química. Geralmente, a permeabilidade à água é

reduzida, pois suas moléculas são impedidas de entrar nos poros dos aditivos, isso faz com que haja não só uma diminuição na sorção de água, mas também dificulta a difusão das moléculas de água, pois a permeação através da membrana será mais tortuosa, aumentando o seu caminho.

2.3.3 Fatores que afetam o desempenho da membrana de pervaporação

Há vários fatores que afetam o desempenho da membrana no processo de pervaporação (SMITHA *et al.*, 2004), tais como:

- Composição da alimentação: uma mudança na composição da alimentação afeta diretamente a sorção (grau de inchamento) e a difusão dos componentes através da membrana, alterando o fluxo permeado e a seletividade, como pode ser observado na Figura 2.7, com o aumento da concentração do benzeno (VILLALUENGA e MOHAMMADI, 2000).

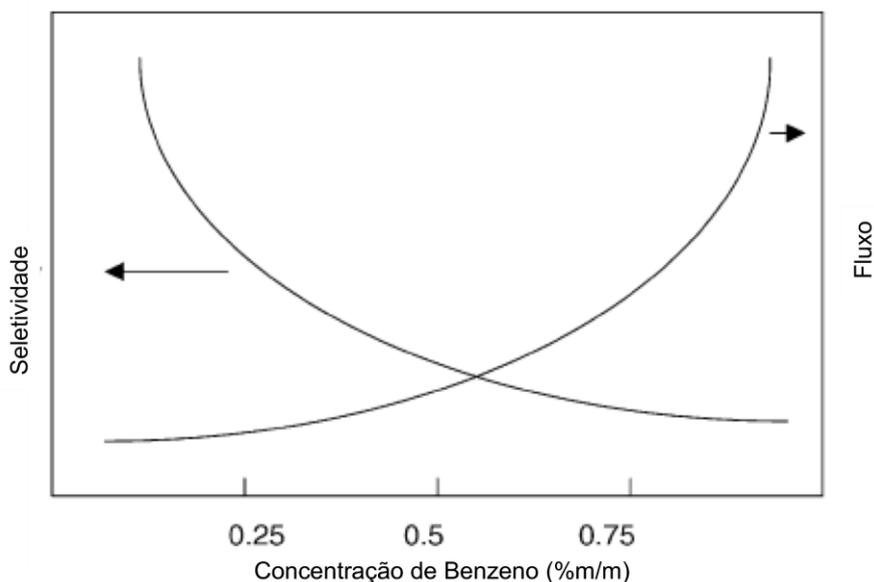


Figura 2.7 – Efeito da concentração na alimentação na separação por pervaporação de uma mistura benzeno-ciclohexano (VILLALUENGA e MOHAMMADI, 2000).

- Pressão do permeado: a força motriz para a pervaporação é o gradiente de atividade dos componentes na membrana e a pressão no lado do permeado afeta diretamente a atividade dos componentes deste lado da membrana. O gradiente máximo pode ser obtido se a pressão parcial do lado do permeado for nula, cujo aumento afeta o fluxo permeado e, em função da pressão de vapor de cada componente, também a seletividade, como ilustrado na Figura 2.8.

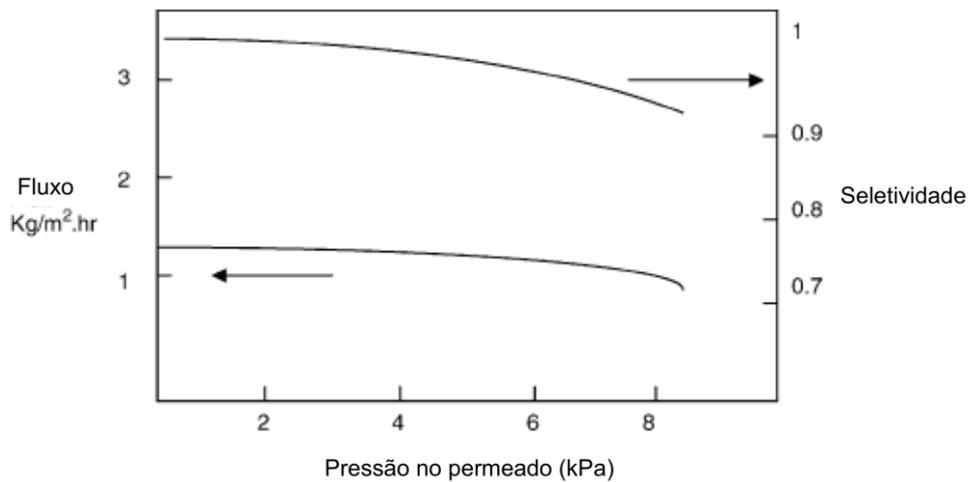


Figura 2.8 – Efeito da pressão do permeado no fluxo e seletividade na PV de misturas etanol/benzeno (DUTTA e SIKDAR, 1991).

- Temperatura: a influência da temperatura no fluxo permeado ou na permeabilidade dos componentes na pervaporação pode ser bem descrita pela equação de Arrhenius. A seletividade é fortemente dependente da temperatura e em muitos casos há uma pequena queda na seletividade com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 2.9.

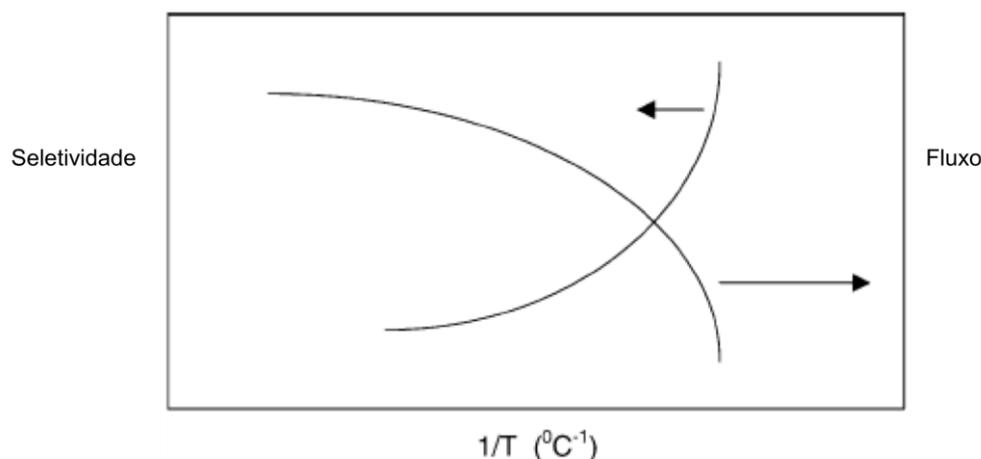


Figura 2.9 - Comportamento do fluxo e da seletividade com a variação da temperatura para mistura benzeno/ciclohexano (VILLALUENGA e MOHAMMADI, 2000).

- Polarização de concentração: Vários pesquisadores (HARAYA *et al.*, 1986, PSAUME *et al.*, 1988, BENGTTSSON *et al.*, 1993, KARLSON e TRANGARDH, 1993, FENG e HUANG, 1994,) relataram que a polarização de concentração não é significativa para a pervaporação de misturas orgânico-água. Entretanto, este efeito pode ser dominante na remoção de traços orgânicos de soluções aquosas (BORGES, 1995).

2.4 Permeação de Gases

O conceito de separação de gases (SG) com membranas poliméricas tem mais de 100 anos, mas a aplicação das membranas com esta finalidade tornou-se comum apenas nas últimas três décadas. A comercialização depende de membranas com grande permeabilidade e alta seletividade para fazer com que a SG seja economicamente atrativa nas aplicações industriais (HO e SIRKAR, 1997).

A separação de gases através de uma membrana (SG) é um processo cuja força motriz é diferença de pressão e que possui diferentes aplicações industriais. Desde 1980, quando a produção comercial das membranas poliméricas foi implementada, o processo de separação de gases rapidamente se tornou uma tecnologia competitiva. Diferentemente das operações de separação convencionais (ex., criogênicas, destilação e processos de adsorção), a membrana de SG não requer uma mudança de fase. Além

disso, a ausência de peças móveis faz com que os sistemas SG particularmente adequado para uso em locais remotos onde a confiabilidade é fundamental, além do mais seu tamanho pequeno a torna muito atraente para aplicações remotas, tais como alto mar, o processamento de gás em plataformas, separação do CO₂ do petróleo para injeção e aumento da recuperação do poço, além das aplicações nas refinarias, industriais e petroquímicas (BERNARDO *et al.*, 2009).

A utilização de membranas em processos de separação de gases está crescendo. BAKER, em 2002, estimaou que o mercado de tecnologia de membrana SG em 2020 seria cinco vezes do que do ano 2000. Espera-se que os processos de separação de gases venham a desempenhar um papel cada vez mais importante na redução do impacto ambiental e custos de processos industriais.

2.4.1 Aplicações da Separação de Gases (SG)

A aplicação de membranas para os problemas de separação de gases cresceu rapidamente desde a instalação das primeiras unidades industriais no início de 1980. Segundo BAKER, 2004, os processos que empregam a separação de gases podem ser divididos em quatro grandes grupos. O primeiro grupo é composto pelos processos estabelecidos: a produção de nitrogênio a partir do ar, recuperação de hidrogênio e secagem ao ar. Estes processos representam mais de 80% do mercado de separação de gases por membranas. Todos têm sido utilizados em escala industrial há mais de 10 anos e já passaram por enormes melhorias do fluxo e seletividade nas membranas empregadas, bem como nos projetos durante este tempo, por exemplo, a produção de nitrogênio com módulos de fibra-oca gera mais de 10 vezes a quantidade de nitrogênio, com melhor qualidade e em um menor consumo de energia, do que os módulos produzidos no início da década de 1980. Portanto, melhorias associadas às membranas destes processos aumentando a produtividade, salvo uma descoberta completamente inesperada, serão resultados de pequenos incrementos.

Processos em desenvolvimento é o segundo grupo de aplicações, que incluem a separação de dióxido de carbono do gás natural; separação de vapores orgânicos do ar e do nitrogênio; recuperação de hidrocarbonetos leves dos gases de purga em refinarias e

petroquímicas. Todos esses processos são realizados em escala industrial, e, no total, centenas de plantas já foram instaladas. Significativas expansões estão acontecendo nestas aplicações impulsionadas pelo desenvolvimento de membranas mais seletivas e com maiores permeabilidades. A remoção de dióxido de carbono do gás natural, por exemplo, tem sido realizada utilizando membranas de acetato de celulose há mais de 15 anos, já começaram a introdução de membranas mais seletivas e com maiores fluxos, tornando este processo mais competitivo com a absorção por aminas. Também está crescendo a aplicação de membranas de silicone para a separação de hidrocarbonetos leves do nitrogênio e hidrogênio em petroquímicas e refinarias.

Processos "a serem desenvolvidos" representam a expansão da tecnologia de separação de gases e incluem: o tratamento de gás natural, a desidratação, a recuperação de líquidos do gás natural (hidrocarbonetos C₃+), remoção de sulfeto de hidrogênio, entre outros. Atualmente, estas separações estão sendo investigadas, iniciando o estágio de testes de campo por várias empresas. O mercado é muito grande, mas a fração que a separação de gases por membrana pode atingir ainda é desconhecido, isto está intimamente ligado as propriedades das membranas que podem ser melhoradas e produzidas. A produção de oxigênio enriquecido do ar é outra grande aplicação em potencial para membranas.

A aplicação final é a separação de vapores de misturas orgânicos utilizando membranas em competição, ou talvez em combinação, com destilação. BERNARDO *et al.*, 2009, listaram as principais aplicações industriais, que estão sintetizadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Principais aplicações industriais da SG (adaptado de BERNARDO *et al.*, 2009).

Separação	Processo
H ₂ /N ₂	Recuperação de H ₂ da purga do reator de produção de NH ₃
H ₂ /CO	Recuperação de H ₂ e ajuste da relação do gás de síntese
H ₂ /Hidrocarbonetos	Recuperação de H ₂ em refinarias
O ₂ /N ₂	Geração de N ₂ , enriquecimento de O ₂ do ar
CO ₂ /Hidrocarbonetos (CH ₄)	Remoção do CO ₂ do gás natural
H ₂ O/ Hidrocarbonetos (CH ₄)	Desidratação do gás natural
H ₂ S/ Hidrocarbonetos	Tratamento de gás ácido
He/Hidrocarbonetos	Separação de He
He/N ₂	Recuperação de He
Hidrocarbonetos/Ar	Recuperação de hidrocarbonetos, controle de poluição
H ₂ O/ Ar	Desumidificação do ar
Olefinas/gases leves (p.e. N ₂)	Purificação do gás de purga na produção de poliolefinas

A escolha do material da membrana para aplicações em SG é baseada nas propriedades físicas e químicas específicas de cada material, uma vez que estes materiais devem ser adaptados de forma avançada para separar misturas de gases cada vez mais particulares. Além disso, os materiais devem ser estáveis e de longa duração, mantendo suas propriedades. As propriedades das membranas SG dependem do material (permeabilidade e seletividade), estrutura e espessura da membrana (fluxo).

Tanto a permeabilidade quanto a seletividade da membrana influenciam no aspecto econômico de um processo de SG. Como foi visto anteriormente, a permeabilidade está relacionada à facilidade com que qualquer composto permeia através de uma membrana, que depende de um fator termodinâmico (particionamento de espécies entre a fase de alimentação e fase membrana) e um fator de cinético (por exemplo, a difusão em uma membrana densa ou difusão de superfície de uma membrana microporosa). A seletividade é a capacidade de uma membrana para realizar uma dada separação (permeabilidade relativa da membrana para as espécies presentes na alimentação). Seletividade é um parâmetro chave para atingir elevada pureza e altas recuperações do produto. O potencial de crescimento das membranas de SG é enorme,

caso as membranas se tornem cada vez mais seletivas. A seguir estão descritos os principais materiais empregados em separação de gases.

2.4.2 Tipos de materiais empregados para separação de gases

2.4.2.1 Membranas Poliméricas

Apesar no grande número de materiais investigados e desenvolvidos para aplicações em SG, o número de polímeros usados comercialmente é bem reduzido (NUNES e PEINEMANN, 2001). Os principais polímeros vítreos e elastoméricos empregados industrialmente em SG estão listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Principais polímeros empregados industrialmente em membranas para separação de gases. (adaptado de BERNARDO *et al.*, 2009).

Polímeros elastoméricos	Polímeros Vítreos
Poli-dimetilsiloxano (PDMS)	Acetato de celulose (AC)
Copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno - amida	Poliperfluordioxol
	Policarbonatos (PC)
	Polimidas (PI)
	Polissulfona (PS)
	Poli(óxido de fenileno) (PPO)

Normalmente os polímeros elastoméricos apresentam altas permeabilidades e sua seletividade é influenciada pela diferença de condensabilidade das espécies gasosas. Quando usados para separar vapores orgânicos do nitrogênio, membranas elastoméricas permeiam preferencialmente as moléculas orgânicas. Já nos polímeros vítreos, as espécies mais permeáveis são aquelas com menor diâmetro molecular e a seletividade é devido às diferenças na dimensão molecular. Normalmente, as membranas poliméricas passam por um ótimo entre a limitação de permeabilidade e seletividade: quando a

seletividade aumenta, diminui a permeabilidade, e vice-versa. ROBESON, 1991, publicou um grande número de dados de permeação para diferentes membranas poliméricas, mostrando que para moléculas gasosas pequenas (por exemplo, O₂, N₂, CO₂ e CH₄) há um limite superior (*upper bound*) em um diagrama de seletividade versus permeabilidade.

O aumento da rigidez da cadeia polimérica é uma reconhecida forma de melhorar o desempenho da separação, pois, através do controle da mobilidade segmental do polímero é possível controlar a difusão do penetrante. Uma maneira de tentar controlar a mobilidade segmental das cadeias é através da reticulação.

De um modo geral existem duas razões para reticular um polímero: a primeira razão é fazer com que o mesmo seja insolúvel na alimentação a ser tratada e a segunda razão é diminuir o seu grau de inchamento para se obter uma boa seletividade (WALLACE *et al.*, 2006). A reticulação pode ser executada de três formas: uma delas é via reação química, usando um composto para conectar duas cadeias poliméricas, a segunda por irradiação e a terceira é uma reticulação física (SMITHA *et al.*, 2004). Por outro lado a reticulação excessiva deve ser evitada, pois torna a membrana polimérica frágil com perda nas propriedades mecânicas e na estabilidade dimensional, tornando-a imprópria para a separação.

2.4.2.2 Membranas inorgânicas e de matriz mista (MMM)

Assim como na peraporação, as zeólitas também são estudadas como uma alternativa a separação de gases, por causa da sua elevada resistência térmica e química em comparação com as membranas poliméricas. Nas membranas de zeólitas o princípio de separação está baseado na diferença entre o tamanho molecular das espécies a serem separadas e na diferença entre as propriedades de adsorção. A capacidade de separação destas membranas microporosas pode ser descrita como uma ação combinada entre os efeitos de adsorção e difusão através da zeólita, sendo similar ao modelo proposto de sorção-difusão para descrever o comportamento da permeação nas membranas poliméricas densas (BERNARDO *et al.*, 2009). A grande limitação para as zeólitas terem aplicações industriais está relacionada à viabilidade econômica, pelo fato das

zeólitas serem materiais mais caros que os polímeros, e a baixa reprodutibilidade. O desenvolvimento de membranas com elevados fluxos poderiam reduzir os seus custos e dos módulos, tornando-as mais viáveis economicamente.

Vários materiais inorgânicos, porosos ou não, estão sendo investigados no preparo das MMM. Como já foi descrito para a pervaporação, estas partículas também podem melhorar a separação (pelo mecanismo de peneira molecular) ou aumentar o volume-livre das membranas facilitando a permeação (MERKEL *et al.*, 2002). Além das zeólitas, nanopartículas de sílica também estão sendo estudadas no preparo de MMM para melhorar o desempenho das membranas poliméricas (AHN *et al.*, 2010, SADEGHI *et al.*, 2011). SADEGHI *et al.*, 2011, avaliaram o preparo de membranas de nanocompósitos de sílica e poliuretano, conseguindo aumentar a seletividade em torno de 60% para a separação CO₂/N₂, sem grande perda na permeabilidade.

2.4.3 Fatores que afetam o desempenho das membranas de separação de gases

Além dos fatores anteriormente citados a pressão tem grande influencia na permeabilidade dos gases, como será visto a seguir.

Pressão

A influência da pressão na permeabilidade dos gases depende do sistema polímero-permeante. Segundo KOROS e HELLMUNS, 1989, existem quatro tipos de comportamento da influência da pressão, que estão descritos a seguir (Figura 2.10):

a) Comportamento constante é observado na permeação de gases leves em polímeros amorfos, neste caso a sorção e difusão são independentes da pressão do gás.

b) Aumento não-linear da permeabilidade com a pressão, efeito da platificação. Este comportamento é observado na permeação de vapores orgânicos em polímeros elastoméricos.

c) Diminuição da permeabilidade com o aumento da pressão. Isto normalmente ocorre na permeação de gases altamente solúveis em polímeros vítreos.

d) Redução da permeabilidade com posterior aumento, produzindo uma curva côncava ascendente, com o aumento da pressão. Este comportamento é uma combinação dos dois comportamentos anteriores (B e C) e é observado na permeação de vapores orgânicos ou gases plastificantes em polímeros vítreos.

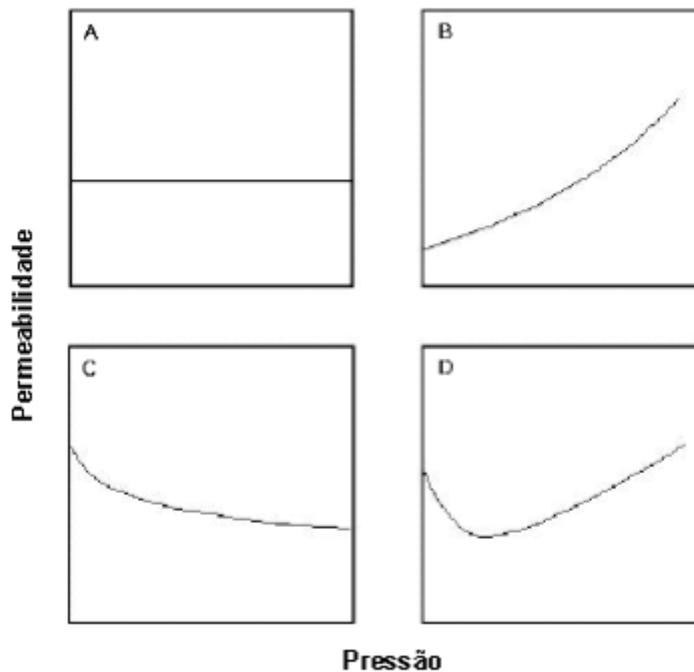


Figura 2.10 – Comportamento típico da dependência da permeabilidade com a pressão para o transporte de gases através de membranas poliméricas. (POLLO, 2006)

Como foi visto anteriormente, fatores como a composição do gás na mistura, condensabilidade dos permeantes, interação polímero-permeante, podem afetar a solubilidade do gás. Assim como o tamanho do permeante, a morfologia do polímero e a mobilidade segmental dos polímeros afetam a difusividade.

Em sistemas binários ou multicomponentes, a consideração de que a permeabilidade total é a soma das permeabilidades de cada componente não é válida quando um dos componentes apresenta um fluxo muito mais elevado que os demais.

De um modo geral, permeantes maiores se condensam com maior facilidade e a solubilidade dos gases nos polímeros aumenta com a sua condensabilidade. Por outro lado, o coeficiente de difusão diminui com o tamanho de permeante devido à

diminuição da mobilidade, assim a permeabilidade pode aumentar ou diminuir dependendo do fator predominante: sorção ou difusão.

2.5 Poliuretanos

Os poliuretanos são materiais que pertencem a uma grande e variada classe de polímeros que apresentam em comum o grupo uretano (Figura 2.11). O número desses grupos em um polímero pode ser relativamente pequeno comparado a outros grupos na cadeia.

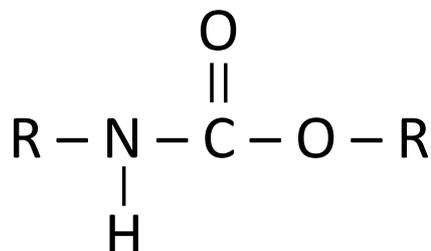


Figura 2.11 - Estrutura química do uretano.

Os poliuretanos são formados pela reação de poliisocianatos com compostos hidroxilados (poliol), formando blocos intermediários denominados pré-polímeros. A estes pré-polímeros são adicionados dióis, trióis ou diaminas de baixa massa molar para extensão da cadeia polimérica, chamados de extensores de cadeia, possibilitando a produção de uma ampla variedade de polímeros de alta massa molar. De acordo com os tipos e concentrações de isocianatos e polióis, é possível controlar a estrutura do polímero e obter propriedades específicas (KRICHELDORF *et al.*, 2005). A esquematização da polimerização do poliuretano está exemplificada na Figura 2.12.

Poliisocianatos (polímeros que apresentam mais de dois grupos isocianatos, NCO), com estruturas aromáticas, alifáticas e ciclo-alifáticas são apropriados para a formação de pré-polímeros, porém os diisocianatos aromáticos têm sido os mais utilizados. A preferência por estes últimos deve-se à maior reatividade dos grupos NCO

ligados ao anel benzênico, quando comparados com os alifáticos, devido à estabilização da carga negativa no anel aromático.

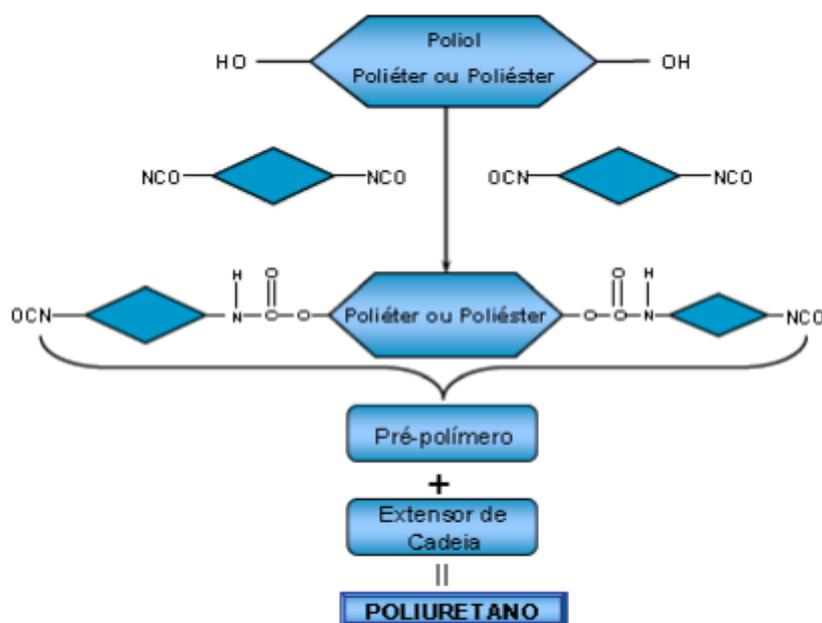


Figura 2.12 – Esquemática do processo de síntese do poliuretano por pré-polimerização. (VILANI, 2006)

Os polióis contribuem essencialmente para as propriedades dos produtos finais dos poliuretanos. De uma forma geral, com o aumento do tamanho da cadeia do diol, há o aumento da estabilidade hidrolítica e da flexibilidade, e redução da polaridade e da temperatura de transição vítrea (VILAR, 1999).

Também são adicionados na síntese de poliuretanos, extensores de cadeia como dióis e diaminas, aditivos e plastificantes. Estes compostos alteram sua estrutura, modificando as propriedades físicas e mecânicas, e ampliando ainda mais a variedade de produtos finais.

O poliuretano elastomérico (utilizado no presente trabalho), possui uma elevada flexibilidade das cadeias, ou seja, temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, e conseqüentemente boa permeabilidade. A flexibilidade das cadeias permite altas deformações, o que pode diminuir a seletividade. Assim com a reticulação do poliuretano é possível controlar estas propriedades de transporte.

Poliuretanos elastoméricos podem possuir uma ou duas fases. Os primeiros são constituídos de uma fase homogênea com presença de ligações cruzadas químicas.

Sistemas de duas fases apresentam segmentos rígidos e flexíveis separados por uma interface, que não se misturam devido à incompatibilidade entre essas fases. Os domínios rígidos se mantêm unidos por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, enquanto que as ligações entre os domínios rígidos e flexíveis não são favorecidas. Estes polímeros são classificados como semi-cristalinos possuindo, geralmente, duas transições vítreas: uma temperatura mais baixa associada aos domínios flexíveis, e uma temperatura mais elevada, relativa aos domínios rígidos. Uma representação esquemática destes polímeros segmentados é apresentada na Figura 2.13 (KRICHELDORF *et al.*, 2005).

O grau de separação de fases afeta as propriedades do polímero e está associado às características dos segmentos rígidos e flexíveis, tais como, polaridade, interação, simetria, cristalinidade e composição global do polímero (WOLINSKA-GRABCZYK, 2002).

Os poliuretanos estão sendo muito estudados tanto para permeação de gases quanto para pervaporação (WANG *et al.*, 2005, VILANI, 2006, RUEDA-LARRAZ *et al.* 2009, LAO *et al.*, 2011, LI *et al.* 2011, SADEGHI *et al.* 2011), sendo suas propriedades de transporte dependentes de mudanças referentes ao comprimento do pré-polímero, à natureza química e à proporção dos constituintes (CAO *et al.*, 1993, GALLAND e LAM, 1993). Estes fatores afetam propriedades específicas, tais como, morfologia de separação de fases, grau de reticulação, cristalinidade, densidade e temperatura de transição vítrea das membranas.

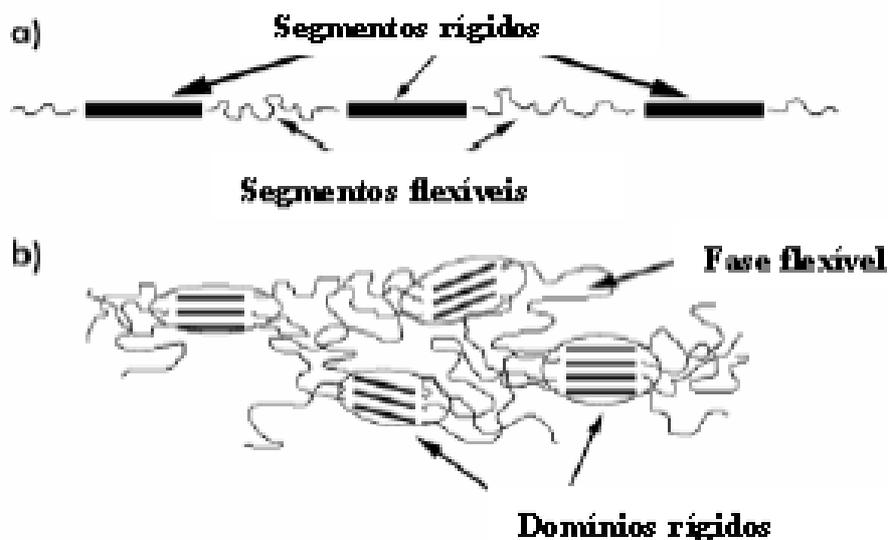


Figura 2.13 – Representação esquemática de uma cadeia de poliuretano segmentado (a) e associação de segmentos rígidos dentro de domínios de morfologia globular. (POLLO, 2006)

Neste sentido, os poliuretanos se apresentam como materiais promissores na tecnologia de separação por membranas, possuindo ampla flexibilidade através das diversas combinações possíveis. Também é por este motivo que se torna difícil a predição sobre o comportamento destes materiais, sendo necessário um estudo mais detalhado de cada sistema em particular.

No presente trabalho foi investigado como a reticulação de um poliuretano comercial através do peróxido de dicumila (DCP) poderia melhorar a permeabilidade e a seletividade do CO_2 e O_2 em relação ao N_2 e, também a separação da mistura binária lactato de butila e butanol por pervaporação. Este par de álcool/éster foi escolhido para o estudo da separação pelo processo de pervaporação, devido ao grande interesse comercial no éster derivado do ácido láctico, podendo ser utilizado futuramente como uma rota de purificação na produção de ácido láctico, podendo ser uma rota de purificação mais simples e com a diminuição do consumo de reagentes e produção de resíduos.

Outra alternativa de melhoria estudada foi a inserção de partículas de sílica (Aerosil®) na matriz polimérica das membranas reticuladas com DCP ou não, estas membranas foram testadas tanto para a separação de gases (CO_2 , O_2 e N_2) quanto para a pervaporação (lactato de butila e butanol).

A utilização de partículas de sílica dispersas na matriz polimérica teve como objetivo reduzir a mobilidade segmental do PU, possibilitando avaliar o efeito sobre a seletividade e permeabilidade. Cabe ressaltar que as partículas de sílica não possuem microporos, não contribuindo para a discriminação entre os componentes.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O polímero utilizado para o preparo das membranas e testes de sorção foi um poliuretano termoplástico comercial (PU – com um poli-éster como polioliol) da série Elastollan da Basf, sendo selecionado por sua característica hidrofóbica. A Tabela 3.1 mostra a especificação fornecida pelo fabricante.

Tabela 3.1 – Especificação do poliuretano utilizado no preparo das membranas.
Fonte: www.basf.com.br

Propriedades	
Dureza (Shore A)	82
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,19
Alongamento (%)	650
Tensão de ruptura (MPa)	50

Este PU é composto de um grupo diisocianato aromático (MDI), o poli(adipato de butila) como polioliol e o butanodiol como extensor de cadeia, cujas fórmulas estruturais estão apresentadas na Figura 3.1.

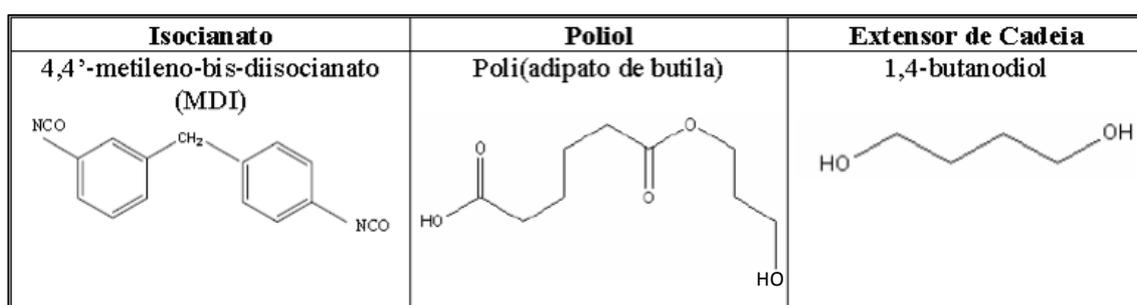


Figura 3.1 – Fórmulas estruturais dos precursores do poliuretano utilizado. (VILANI, 2006)

A seguir estão listados os outros materiais utilizados no preparo das membranas e nos ensaios de pervaporação e permeação de gases.

Tetrahidrofurano (THF) [C₄H₈O], ≈ 99%, H₂O ≈ 0,05%, peróxido (como H₂O₂) ≈ 0,015%, resíduos após a evaporação ≈ 0,03% - Vetec®

Lactato de butila [C₇H₁₄O₃] ≥ 97%, Fluka

n-Butanol [C₄H₁₀O] ≥ 99,8%, resíduo após evaporação ≈ 5 ppm, Tedia

Peróxido de dicumila 98% - Sigma Aldrich INC.

Aerosil 200 ®(Degussa-Hüls), aditivo inorgânico que consiste de partículas nanométricas de sílica – SiO₂ –, com tamanho médio de 12 nm, de acordo com o fabricante, caracterizada pela alta estabilidade térmica e inércia química.

Gases: O₂ (White Martins, 99,8 % em massa), N₂ (Aga, 99,9% em massa) e CO₂ (White Martins, 99% em massa).

3.1 Metodologia de preparo das membranas

No processo de separação por membranas é importante definir previamente o tipo de membrana a ser utilizada na operação, estabelecendo as principais características almejadas na síntese da mesma. Como foi visto na revisão bibliográfica, as membranas podem ser classificadas quanto à sua estrutura como densas ou porosas, que apresentam características superficiais distintas quando em contato com a mistura a ser separada. Para os processos de pervaporação (PV) e permeação de gases (PG), as membranas densas são adequadas, visto que nestes casos a separação ocorre pelo mecanismo de sorção e difusão.

As membranas densas são obtidas a partir dissolução do polímero em solvente adequado, espalhamento da solução em uma superfície plana e posterior evaporação do solvente. Neste caso, o sistema polímero/solvente deve ser miscível em toda a faixa de composição para que não ocorra separação de fase durante a evaporação do solvente, o que poderia dar origem a uma membrana porosa (HABERT *et al.*, 2006).

As medidas das espessuras de todas as membranas preparadas foram feitas utilizando-se o micrômetro da marca MITUTOYO, com faixa de medida de 0,01 a 10 mm e precisão de 0,005 mm.

MÉTODO A – Preparo das membranas densas

O preparo das membranas poliméricas densas foi realizado da seguinte forma: preparou-se uma solução 10 % m/m de polímero, previamente seco em estufa a 60 °C, com solvente THF, sob agitação magnética por 24 horas. A seguir a solução era espalhada numa placa de Petri, como demonstrado no esquema da Figura 3.2(a). A placa de Petri foi parcialmente tampada até a evaporação total do solvente (Figura 3.2(b)), conduzida em capela e a temperatura ambiente. As membranas formadas foram desprendidas das placas de Petri e utilizadas nos experimentos, sendo sua espessura média em torno de 100 µm.

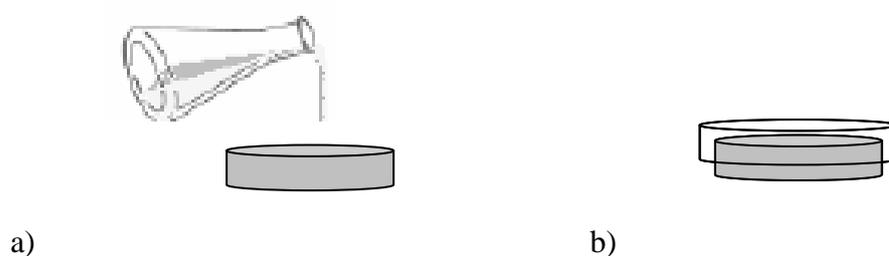


Figura 3.2 – Preparo de membranas densas.

MÉTODO B – Preparo das membranas densas e reticuladas.

As membranas poliméricas densas foram reticuladas com peróxido de dicumila. O peróxido de dicumila é um peróxido de dialquila com seguinte fórmula:

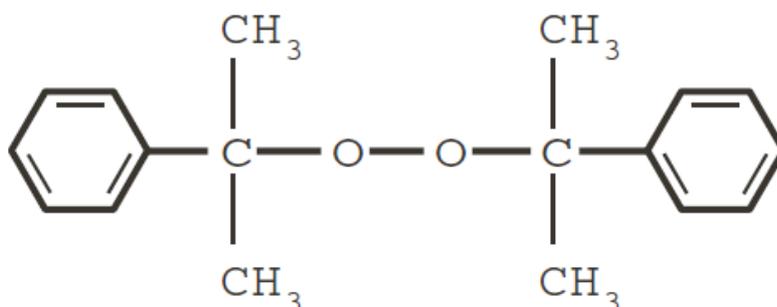


Figura 3.3 – Fórmula estrutural do peróxido de dicumila. (FETTES, 1964)

Na temperatura ambiente sua forma é sólida, decompõe-se em torno de 179°C e é muito estudado na reticulação de vários polímeros, como: polietileno (PE), etileno-propileno-dieno (EPDM), etileno-propileno (EPM), borracha natural entre outros. O DCP também foi estudado na reticulação de blendas contendo PU e outros polímeros elastoméricos, como: etileno-vinil acetato (EVA), borracha de acrilonitrilo butadieno hidrogenada (HNBR), entre outros, MAITY *et al.*, 2001.

Os peróxidos orgânicos se decompõem termicamente em radicais livres que vão abstrair hidrogênio da cadeia principal do polímero, dando origem a radicais poliméricos. Este local transforma-se então em um radical reativo que pode formar uma ligação cruzada com um outro radical do polímero. Esta reação ocorre repetidamente até que todo o peróxido seja consumido ou até que a temperatura atinja valor inferior ao da decomposição do peróxido (BORGES, 1993).

O preparo das membranas densas e reticuladas foi realizado da seguinte forma: preparou-se uma solução 7 % m/m de polímero, previamente seco em estufa a 60 °C, com solvente THF, sob à agitação magnética por 24 horas. O agente reticulante era previamente solubilizado no solvente com agitação magnética por 5 minutos, calculando-se a sua concentração em relação à base seca do polímero. Após sua total dissolução, este era adicionado à solução polimérica e espalhado em uma placa de Teflon®. A placa era mantida em um recipiente plástico sob atmosfera de nitrogênio, como esquematizado na Figura 3.4. A vazão de nitrogênio era ajustada e mantida por 24 horas para garantir a completa evaporação do solvente. As membranas eram transferidas para a estufa a 170°C, também mantida em atmosfera inerte de nitrogênio, variando-se o tempo de 1 a 5 horas. As razões mássicas de DCP/PU utilizadas foram: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5.

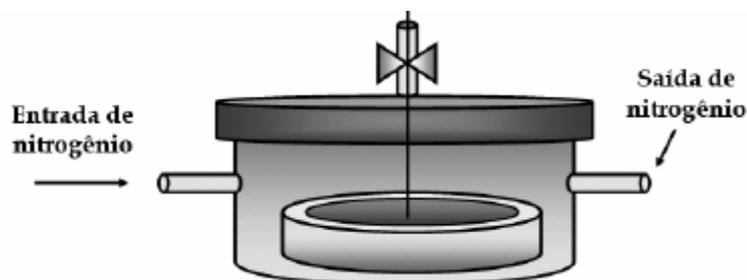


Figura 3.4 – Preparo de membranas densas.

MÉTODO C – Preparo das membranas densas com nanopartículas de sílica (NSi).

O preparo das membranas poliméricas densas com nanopartículas de sílica seguiu o seguinte procedimento: a massa da nanopartículas era determinada em relação a solução que iria ser preparada, assim foram preparadas soluções contendo 1%, 3% e 5% m/m do aditivo e 7 % m/m de polímero em relação ao solvente. Logo, a porcentagem de nanopartículas nas membranas formadas era de 12,5%, 30% e 41,7%, respectivamente. O poliuretano e as nanopartículas de sílica eram previamente secos em estufa a 60 °C, com solvente THF, sob à agitação magnética por 24 horas. Após a sua total dissolução, a solução era espalhada em uma placa de Teflon® e parcialmente tampada até a total evaporação do solvente em temperatura ambiente.

MÉTODO D – Preparo das membranas densas, reticuladas e com NSi.

As membranas densas, reticuladas e com aditivo foram preparadas seguindo o método B, com a única diferença sendo na solução polimérica utilizada que agora continha as nanopartículas de sílica.

3.2 Caracterização das membranas

As membranas preparadas foram caracterizadas por: análise dinâmica mecânica (DMA), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e pelos testes de sorção e de solubilização em THF, a seguir há uma sucinta descrição de cada técnica, para posteriormente serem utilizadas nos processos de pervaporação e permeação de gases.

3.2.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) pode ser aplicada a polímeros monofásicos e polifásicos (blendas, copolímeros e compósitos). O fato de a sensibilidade obtida por esta técnica ser por volta de três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional estática, como DSC e TGA, torna possível sua utilização para a determinação de transições físico-químicas fracas, normalmente imperceptíveis pelas outras técnicas (CANEVAROLO JR, 1991). Esta técnica foi utilizada como mais uma forma de caracterização das membranas e demonstração da mudança de comportamento destas membranas com nanopartículas de sílica e a reticulação por DCP. As análises de DMA foram realizadas no DMA 8000, Tritec 2000, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, entre as temperaturas de -100°C e 100°C .

3.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)

As análises de infravermelho foram conduzidas em um espectrômetro FT-IR da Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, utilizando refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram analisados na região de 4.000 a 600 cm^{-1} , utilizando, em média, 16 varreduras para cada amostra. As análises de FT-IR permitiram avaliar a diferença estrutural entre as amostras com e sem reticulação; com ou sem nanopartículas e reticuladas ou não.

3.2.3 Análise Termogravimétrica

Os termogramas das amostras foram obtidos em um analisador termogravimétrico da Perkin-Elmer, modelo TGA 7. Aproximadamente 5 mg de amostra foi colocada em uma célula de platina e submetida a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 50 a 700°C . O

acompanhamento da perda de massa das amostras com a temperatura possibilitou avaliar a influência da reticulação e das nanopartículas na estabilidade térmica da membrana.

3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os experimentos de DSC foram conduzidos em um calorímetro da Perkin-Elmer, modelo DSC-7, em célula de alumínio fechada, mantendo uma vazão de nitrogênio de 22,5 mL.min⁻¹. A massa das amostras ficou em torno de 11 a 21 mg. O programa de temperatura ajustado foi: (1) Isoterma a 50°C por 5 minutos; (2) aquecimento para 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹; (3) resfriamento brusco para 0°C; (4) 5 minutos em 0°C; (5) aquecimento para 300°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹. As curvas DSC obtidas foram empregadas para a confirmação da temperatura de decomposição do DCP e possível reticulação do PU.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das membranas com nanopartículas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), FEI Company Quanta 200 com detector ETD e corrente na faixa de 90 - 100 µA, sob alto vácuo. Estas análises foram realizadas para avaliar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Antes da caracterização por MEV, as amostras das membranas para análise da seção transversal foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação e coladas em um suporte. Todas as amostras eram submetidas a um pré-tratamento por recobrimento com ouro ($\approx 300 \text{ \AA}$), num metalizador do tipo “sputtering” (Jeol, JFC 1500). Foram realizados fotomicrografias da seção transversal (ST) com aumento de 1.000 vezes e da superfície superior (SS) com aumento de 50.000 vezes.

3.2.6 Ensaio de sorção

A sorção ou inchamento de um determinado componente pelo polímero pode ser representada pela massa total do líquido sorvido pela matriz polimérica em relação à massa do polímero seco, conforme representado pela Equação 21. A determinação deste parâmetro foi realizada para analisar a afinidade do material pelos componentes e a capacidade de inchamento das membranas poliméricas, auxiliando na análise sobre sua influência na seletividade do processo de pervaporação.

$$S = \left(\frac{W - W_o}{W_o} \right) \times 100 \quad (21)$$

Onde, (S) = sorção total, (w₀) = massa do polímero seco e (w) = massa do polímero inchado.

Os testes de sorção foram realizados a partir de membranas poliméricas densas com massa em torno de 0,5 g e espessura em torno de 200 µm. As amostras foram previamente pesadas em balança analítica (OHAUS, com precisão 0,0001 g) para o cálculo da massa de polímero e colocadas em frascos contendo os solventes puros de lactato de butila e n-butanol, mantidos na temperatura ambiente e a 60°C. Após 24 horas, admitiu-se que o equilíbrio termodinâmico tenha sido alcançado, as amostras foram retiradas das soluções e o excesso de líquido nas superfícies foi seco rapidamente com papel absorvente, sendo colocadas em um frasco fechado para serem novamente pesadas (VILANI, 2006, GUO *et al.*, 2004).

3.2.7 Solubilização em THF

Estes testes eram realizados para avaliar a reticulação das membranas, já que o THF era o solvente utilizado para solubilizar o polímero. As amostras das membranas eram colocadas em contato com o solvente em um frasco transparente fechado, após 168 horas (7 dias) verificava-se se a solubilização tinha ocorrido, caso a amostra não tivesse sido solubilizada, ela era dita reticulada (WALLACE *et al.*, 2006).

3.3 Pervaporação

Os experimentos de pervaporação foram realizados em uma unidade de bancada com o objetivo de analisar o desempenho das membranas poliméricas para a separação de misturas binárias provenientes da reação de esterificação. A ilustração do sistema de pervaporação utilizado está na Figura 3.5.

Para investigar a melhoria das membranas preparadas, foram avaliadas soluções binárias de lactato de butila e butanol em várias concentrações de lactato de butila, pois este era o componente que mais inchava a membrana. Para avaliar o efeito da temperatura sobre o processo e o desempenho das membranas preparadas, os experimentos foram conduzidos em várias temperaturas (variando de 20 a 90 °C). A solução de alimentação foi mantida em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL, permitindo a saída da alimentação para o módulo de permeação, retorno da solução não permeada e a conexão de um condensador do tipo serpentina para minimizar perdas por evaporação dos compostos voláteis. A solução foi circulada através do módulo de aço inoxidável, contendo a membrana plana com área de $6,36 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, por uma bomba eletromagnética (MICROPUMP). A vazão da alimentação foi mantida constante em 200 L.h^{-1} . A temperatura foi controlada por um banho termostático.

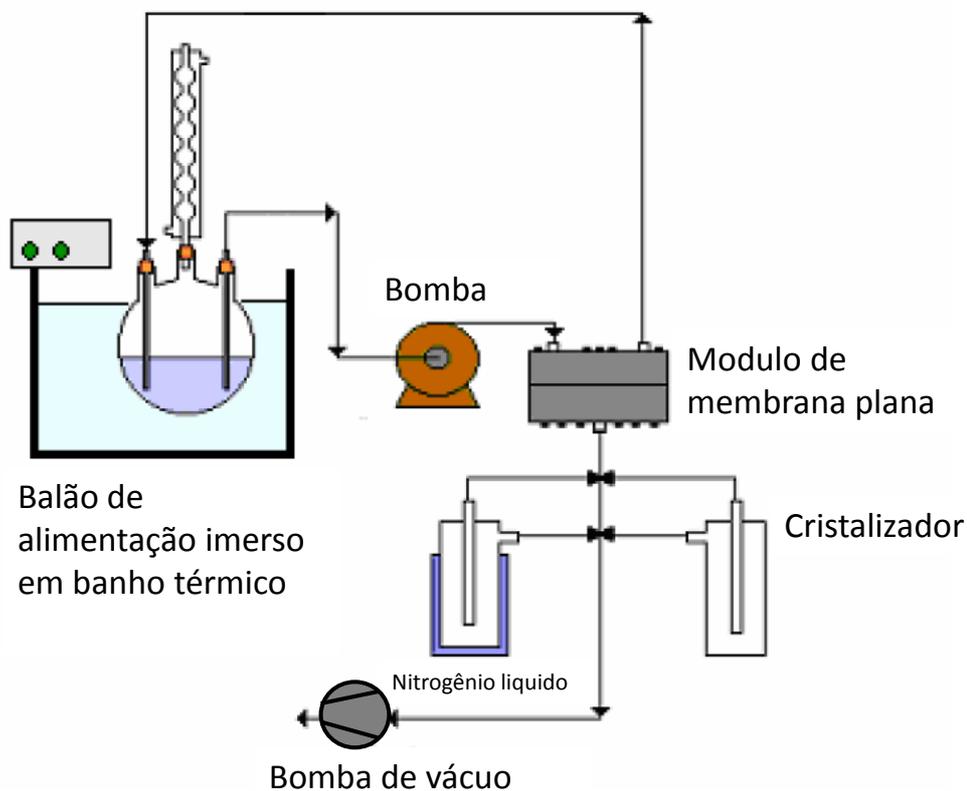


Figura 3.5 – Ilustração do sistema de pervaporação.

O módulo de permeação, contendo a membrana, permite a circulação da solução de alimentação e redução da pressão no lado do permeado para remoção dos componentes que permeiam a membrana. O lado de baixa pressão do módulo é conectado a uma grade de vidro para recolhimento do permeado em cristalizadores de vidro, previamente pesados, que são mantidos resfriados em nitrogênio líquido (≈ -196 °C). A grade fornece dois caminhos paralelos para coleta do permeado, garantindo, assim, a operação contínua da unidade. A grade foi conectada ao módulo de permeação por meio de um tubo de Polyflo®, que também foi utilizado como conexão no lado da alimentação e concentrado para a circulação da solução. Na parte inferior da grade de vidro foi conectada uma bomba de vácuo (EDWARDS) para que fosse feita a redução de pressão no lado do permeado, esta redução era medida através de um vacuômetro.

Foram realizados experimentos de pervaporação com misturas binárias do álcool com o respectivo éster. Para cada condição, variou-se a temperatura e o tipo de membrana (sem modificação, reticuladas e com nanopartículas). Estes ensaios visavam

avaliar as melhorias obtidas com as modificações em relação a membrana de poliuretano e eficiência do processo de pervaporação.

Inicialmente, o sistema foi mantido sob circulação da alimentação por meia hora antes de começar a coletar o permeado. Este procedimento visou garantir a condição de regime estacionário.

Após a amostra ser coletada no lado do permeado, no cristalizador, procedeu-se a amostragem da solução de alimentação. O cristalizador contendo o permeado foi equilibrado termicamente com o ambiente e pesado em balança analítica (OHAUS, com precisão 0,0001 g). O líquido foi retirado e analisado por cromatografia gasosa (PERKIN ELMER – 500 CLARUS) com detector de ionização de chama (FID). Este procedimento foi repetido periodicamente por 3 horas, verificando que o sistema havia atingido o estado estacionário.

O cromatógrafo foi previamente calibrado preparando-se soluções com diferentes concentrações de ester em butanol e relacionado-as com as áreas dos picos correspondentes. As condições utilizadas no cromatógrafo são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições utilizadas para a cromatografia gasosa.

Parâmetros	Lactato de butila
Temperatura forno	115°C
Temperatura injetor	150°C
Temperatura detector	180°C
Volume de injeção	3µL
Vazão do gás de arraste (H₂)	30 mL.min⁻¹
Razão de spliter	65
Coluna (diâmetro 320 µm e comprimento 50 m)	Chrompack 19CB

Os parâmetros analisados no desempenho da pervaporação foram o fluxo de permeado (J) e a seletividade (α).

O fluxo de permeado foi calculado pela Equação 22:

$$J = \frac{m}{A_m t} \quad (\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}) \quad (22)$$

onde (m) é valor da massa de permeado obtida na pesagem do cristizador, (A_m) é a área de membrana e (t) é o intervalo de tempo da coleta do permeado. A seletividade dos componentes i e j pode ser calculada pela equação 23:

$$\alpha_{i,j} = \frac{Y_i / Y_j}{X_i / X_j} \quad (23)$$

onde Y e X são as concentrações do permeado e da alimentação, respectivamente.

3.4 Permeação de Gases

As propriedades de transporte das membranas foram analisadas através de testes de permeação ao nitrogênio, oxigênio e gás carbônico puros.

Os experimentos de permeabilidade foram realizados em uma unidade de permeação de gases, conforme ilustrado na Figura 3.6.

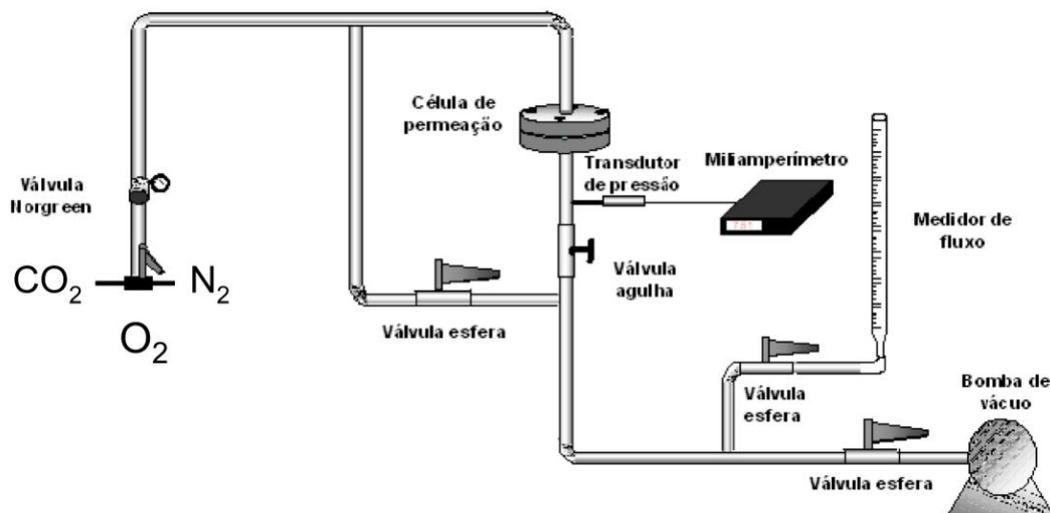


Figura 3.6 – Representação esquemática do sistema de permeação de gás.

A membrana era cuidadosamente colocada na célula de permeação, sendo em seguida hermeticamente fechada. Antes de se iniciar a aquisição de dados do permeado, o sistema era submetido a vácuo, sendo então que o gás de interesse era deixado permear a membrana por aproximadamente 30 minutos. Após o ajuste da pressão de alimentação do gás, o aumento de pressão do lado permeado era monitorado através de um transdutor de pressão, armazenando os dados de corrente elétrica em um sistema de aquisição de dados IQ Logger VmA-40 . Esses dados eram convertidos em pressão através de uma curva de calibração do sistema.

A permeabilidade de uma membrana, padronizada para as condições padrão de temperatura e pressão, pode ser calculada pela seguinte Equação 24.

$$P = \frac{ql}{A(p_1 - p_2)} \quad (24)$$

Onde, P é a permeabilidade da membrana expressa em BARRER (1 Barrer = 10^{-10} cm³(CNTP) cm/cm² s cm Hg); q é a vazão de permeado que passa através da membrana (cm³/s), l é a espessura da membrana (cm), p_1 e p_2 são as pressões absolutas da alimentação e do permeado, respectivamente (cm Hg) and A é área efetiva da membrana (cm²).

A seletividade ideal, $\alpha_{A/B}$, das membranas para separação de gases foi calculada a partir das permeabilidades de cada gás puro, de acordo com a Equação 25.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (25)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos com as membranas modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica (NSi). Para melhor uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos em cada modificação, este capítulo será dividido em três subitens: caracterização das membranas reticuladas com peróxido de dicumila (DCP), caracterização das membranas modificadas por incorporação de nanopartículas de sílica, e por último o estudo e caracterização das duas modificações associadas: a reticulação por DCP e a incorporação de nanopartículas de sílica.

Os experimentos realizados e cujos resultados serão apresentados e discutidos referem-se às caracterizações das membranas por FT-IR, TGA, DMA e DSC, imersão em THF das membranas reticuladas, sorção dos componentes (butanol e lactato de butila) nas membranas, pervaporação e a permeação de gases.

4.1 Caracterização das membranas densas modificadas por reticulação via DCP

4.1.1 Reticulação via peróxido de dicumila (DCP)

Segundo FETTES, 1964, a decomposição do DCP ocorre conforme a Figura 4.1. Os peróxidos orgânicos se decompõem termicamente em radicais livres que vão abstrair hidrogênio da cadeia principal do polímero, dando origem a radicais poliméricos. Este local transforma-se então em um radical reativo que pode formar uma ligação cruzada com um outro radical reativo do polímero. Esta reação ocorre repetidamente até que todo o peróxido seja consumido ou até que a temperatura atinja valor inferior ao da decomposição do peróxido (BORGES, 1993, LAGE, 2007). Como foi visto na revisão bibliográfica através da reticulação do polímero é possível diminuir a mobilidade segmental das cadeias e com isso controlar o inchamento, aumentando a seletividade.

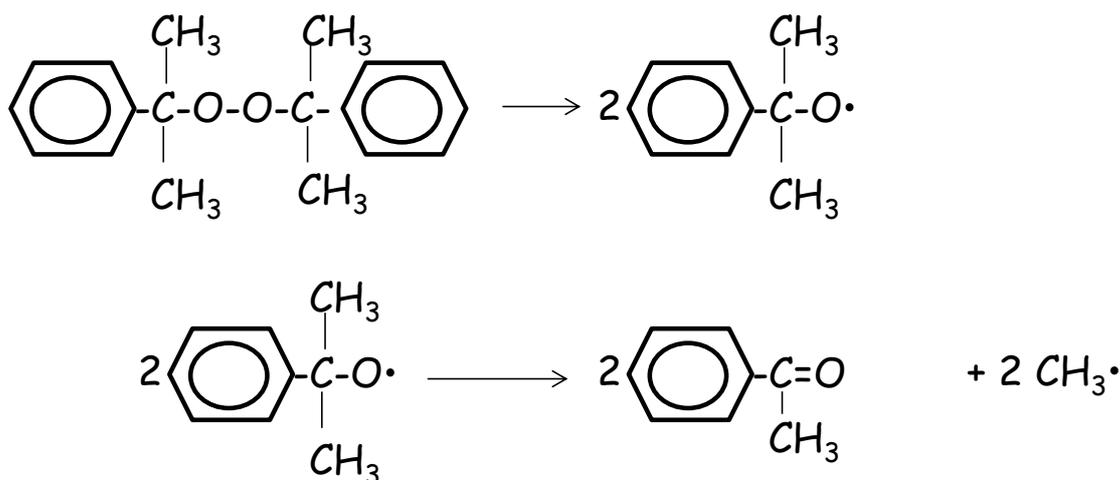


Figura 4.1 – Esquemática da decomposição do DCP. (FETTES, 1964)

O uso de peróxidos como o DCP pode ocasionar a reticulação no poliuretano, provavelmente através da formação de radicais livres no grupo metileno do MDI, como mostra a Figura 4.2(FETTES, 1964).

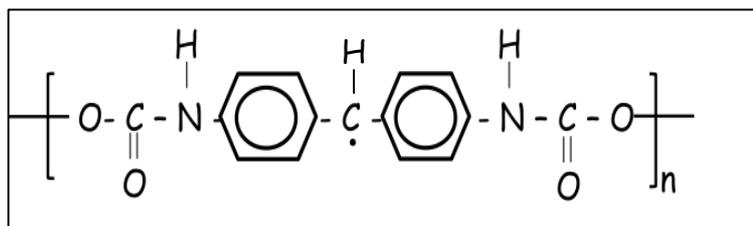


Figura 4.2 – Radical metileno no MDI. (FETTES, 1964)

A temperatura de reticulação foi fixada em 170°C para todas variáveis utilizadas (tempo de reticulação e razão de concentração DCP/PU). Este valor foi utilizado tendo em vista a temperatura de decomposição do peróxido e a análise de DSC de filmes do poliuretano e do poliuretano com peróxido de dicumila (0,1 DCP/PU) (Figura 4.3). O PU sem a presença de DCP não apresenta transições térmicas na faixa de temperatura investigada, comportamento característico de polímeros amorfos, sem domínios cristalinos. Por outro lado, pode-se observar claramente uma transição entre 150 e 200°C, com máximo em 177,5°C, correspondente a decomposição do DCP e possivelmente a sua reação com PU.

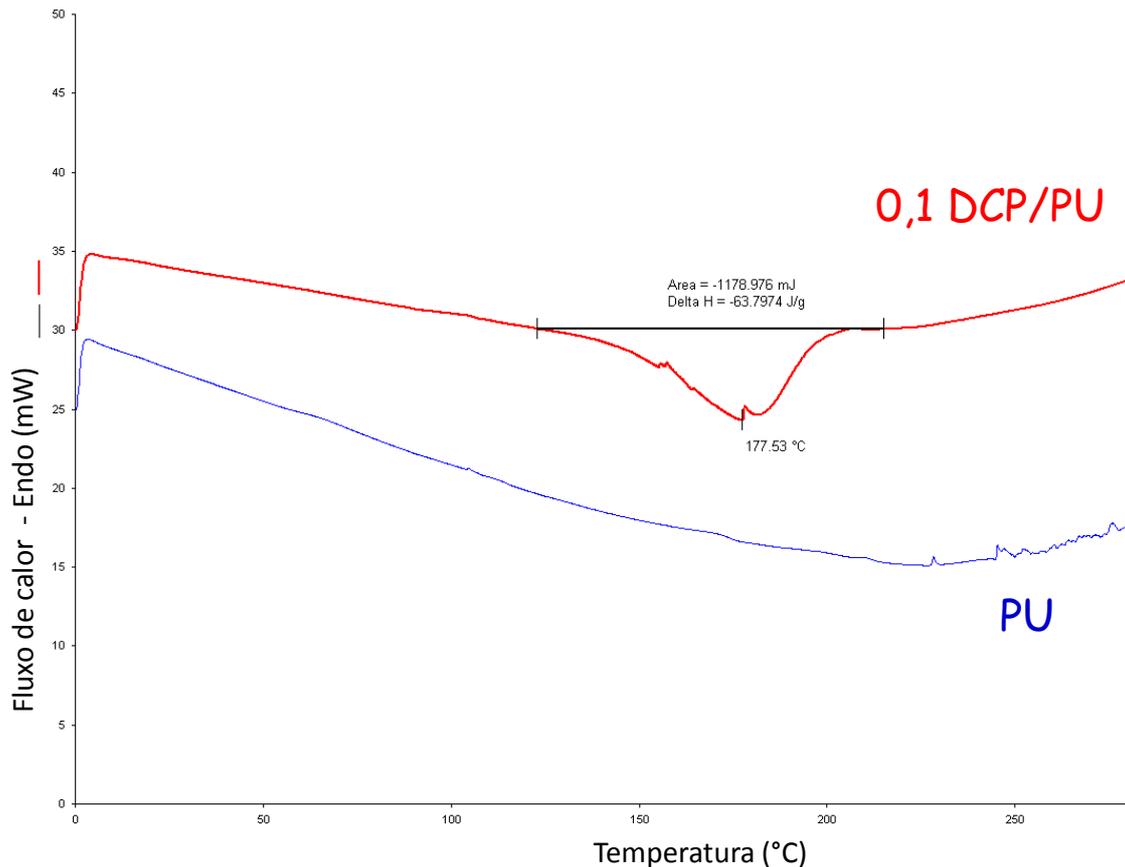


Figura 4.3 – Comparativo entre o poliuretano e o poliuretano com agente reticulante (DCP) pelo DSC.

As hipóteses levantadas sobre a ação do DCP nas cadeias poliméricas do poliuretano são: reticulação intermolecular, ou quebra das moléculas de poliuretano e consequentemente diminuição da sua massa molar. A reticulação intermolecular ocorreria com o radical livre do grupo metileno do MDI de uma molécula de poliuretano se ligando a outro radical livre de outra molécula. A outra hipótese, seria a degradação da molécula de poliuretano pela ação do DCP. Nesse caso, haveria uma redução da massa molar e a reticulação não seria efetiva. Estas hipóteses serão melhores discutidas de acordo com as caracterizações realizadas.

4.1.2 Resistência ao solvente (THF) e ensaios de sorção

De acordo com WALLACE *et al.*, 2006, um ensaio simples para avaliação qualitativa da reticulação do polímero é avaliar sua dissolução em solvente. O poliuretano utilizado é solúvel em tetrahydrofurano (THF) quando não está reticulado,

no entanto após a reticulação ele pode se tornar insolúvel. As amostras do poliuretano e das membranas modificadas com DCP foram imersas em frascos com THF e os resultados obtidos estão contidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Avaliação da dissolução das amostras das membranas modificadas com DCP por THF.

PU condições de reticulação		Aparência após 7
DCP/PU	Tempo de reação(h)	dias em THF*
PU original	-	S
0,1	1	++
	2	++
	3	+
	4	+
	5	+
0,2	3	+
	1	+
0,3	2	+
	3	+
	4	++
	5	++
	3	+-
0,4	3	+-
0,5	3	-

*Inchamento: “S” Solubilizou; “++” extremamente alto; “+” alto; “+” moderado; “-” baixo

Através destes ensaios foi possível confirmar a reticulação do poliuretano através da reação com o DCP. Como era esperado a amostra do PU original foi dissolvida em contacto com THF, por outro lado, todas as amostras tornaram-se insolúveis após reticulação. Na razão 0,1 DCP / PU e tempo de reação de 1 e 2 h o grau de inchamento foi extremamente elevada e a aparência final era semelhante a um gel. Um aumento no tempo de reação de 3-5 h favorece a reticulação e reduz o grau de inchamento. O mesmo efeito foi observado para a razão de 0,3 DCP / PU, mesmo para

tempos de reação curtos, de 1 a 3 h. Nas condições mais drásticas foi observado uma diminuição do inchamento.

Os ensaios de sorção foram realizados com as amostras das membranas preparadas colocando-as imersas a 60°C em butanol e lactato de butila puros, verificando-se a massa antes e depois da imersão. A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos.

A análise de os resultados mostra claramente que há sorção preferencial para o éster nas membranas e que através da reticulação foi possível diminuir o inchamento. A afinidade das membranas pelo éster é desejada, já que este é o composto que se deseja purificar, no entanto um inchamento elevado faz com que as cadeias poliméricas se afastem, favorecendo também a permeação do álcool no processo de pervaporação.

Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios de sorção.

PU condições de reticulação		Butanol (%)	Lactato de butila (%)	
DCP/PU	Tempo de reação(h)			
PU original	-	30	141	
	0,1	1	26	135
		2	25	125
		3	20	122
		4	21	117
0,2	5	21	113	
	0,3	3	22	111
		1	24	114
		2	23	110
	0,4	3	21	115
4		24	103	
5		25	106	
0,5	3	22	102	
0,5	3	22	101	

4.1.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Nesta técnica observa-se o amortecimento ($\tan(\delta)$) e sua relação com a estrutura/morfologia do sistema. A identificação da temperatura de transição deve ser feita através do pico máximo em $\tan(\delta)$, que é calculada pela razão do módulo perda (contribuição viscosa) pelo o módulo (contribuição elástica), sendo que o valor desta temperatura de transição depende das características internas da fase. O valor do amortecimento na temperatura de transição é diretamente proporcional à fração volumétrica da fase em transição (CANEVAROLO JR, 1991).

A Figura 4.4 apresenta as curvas obtidas com o DMA para uma amostra do poliuretano e a Tabela 4.3 relaciona as temperaturas de transição vítrea determinadas para o PU original e após a reação com DCP nas diferentes condições empregadas.

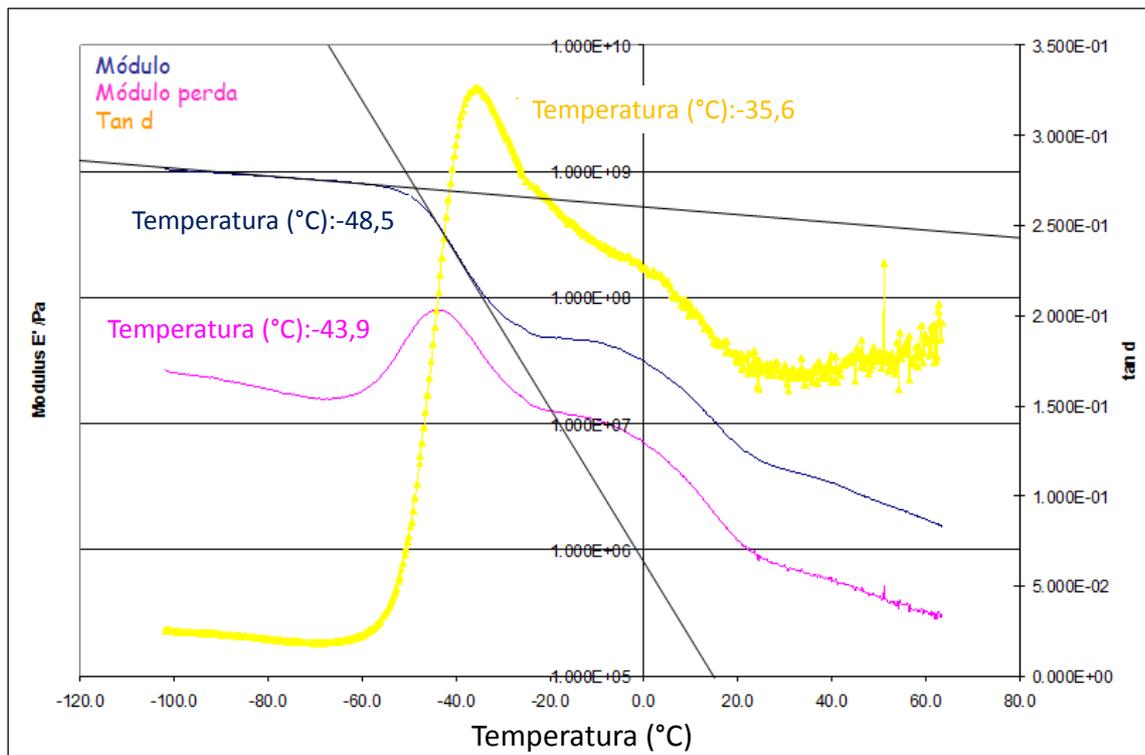


Figura 4.4 - Análise de DMA do poliuretano – PU.

Tabela 4.3 – Determinação da temperatura de transição vítrea através do DMA.

PU condições de reticulação		(Tg °C)
DCP/PU	Tempo de reação(h)	
PU original	-	-35,6
0,1	1	-25,7
	2	-21,3
	3	-24,6
	4	-26,0
	5	-15,4
0,2	3	-12,8
0,3	1	-7,4
	2	-13,5
	3	-11,1
	4	-16,2
	5	-9,0
0,4	3	-10,7
0,5	3	6,4

Como era esperado por suas características elastoméricas, para o poliuretano original obteve-se uma Tg abaixo da temperatura ambiente, em torno de -35°C. Após a modificação pela reticulação com o DCP observa-se aumento da Tg em todas as condições utilizadas, reflexo da diminuição da mobilidade segmental das cadeias, sendo que na condição mais drástica utilizada (0,5 DCP/PU e 3 horas de reticulação) a Tg aumentou em quase 40°C.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados das análises de TGA das amostras do poliuretano modificado estão compilados na Tabela 4.4, incluindo a temperatura de degradação e a porcentagem mássica de cada estágio de degradação (M_i em %) e o resíduo a 700 °C, também foi calculado o início a temperatura de início de degradação (onset). Para este PU há dois estágios de degradação e a temperatura representativa de degradação de cada estágio foi determinada considerando a curva da derivada. O primeiro estágio entre 330 e 370 °C pode ser atribuído a degradação do grupo uretano e o segundo estágio correspondendo a degradação efetiva da cadeia de carbono com grande perda de massa (ALVES *et al.*, 2009, SADEGHI *et al.*, 2011). É interessante avaliar que a degradação térmica é muito parecida tanto para o poliuretano original quanto para as amostras modificadas pela reação com DCP, indicando que com a modificação não houve aumento significativo na resistência térmica. O termograma do poliuretano está mostrado na Figura 4.5.

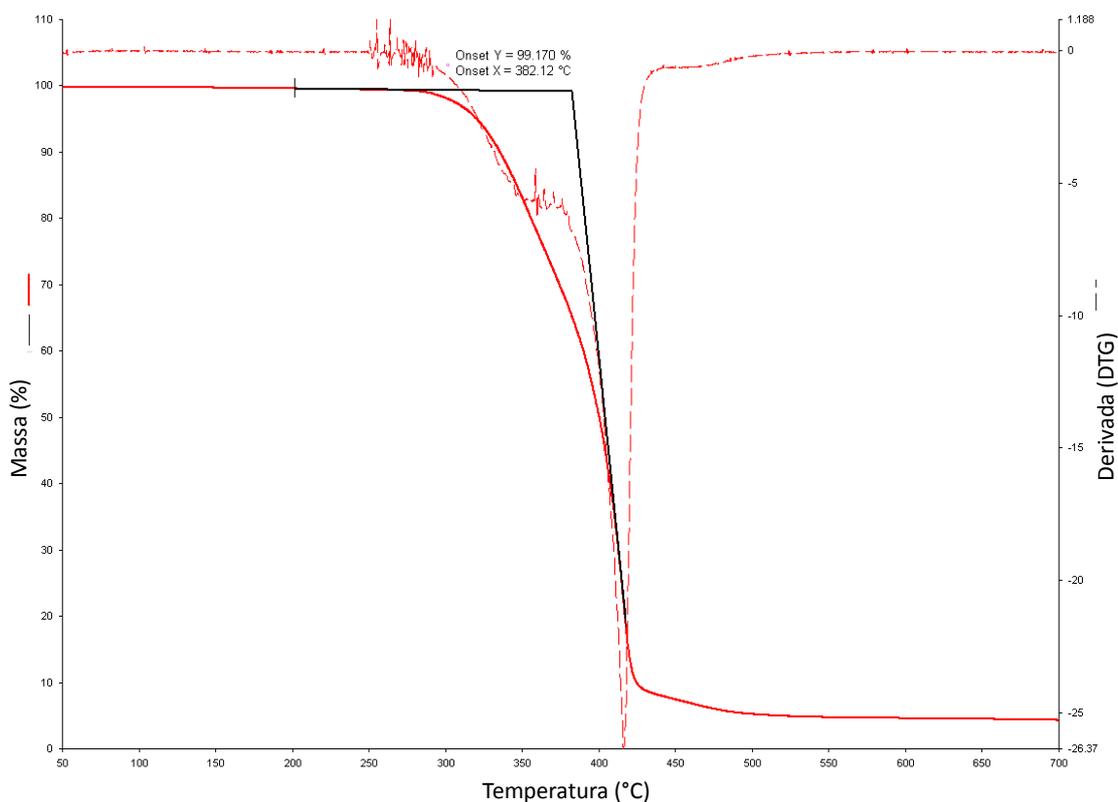


Figura 4.5 – Análise de TGA do poliuretano (PU).

Tabela 4.4 – Parâmetros termogravimétricos investigados para o poliuretano e suas modificações

PU condições de reticulação		Início (onset)		Estágio 1		Estágio 2		Resíduo a 700°C (%)	
DCP/PU	Tempo de reação (h)	T	M	T ₁	M ₁ *	T ₂	M ₂ *		
PU original	-	382,1	99,2	365,9	74,8	416,2	22,1	4,2	
	1	377,3	98,6	355,3	79,3	400,1	39,9	5,4	
	2	369,8	99,3	359,9	82,2	399,5	40,7	7,8	
	0,1	3	378,1	99,8	348,8	84,6	409,5	26,7	4,9
	4	354,8	99,2	338,0	86,5	402,5	36,1	7,5	
0,1	5	378,5	99,4	354,5	82,3	398,2	36,5	6,6	
	0,2	3	376,5	99,5	366,5	87,1	417,4	51,1	6,5
	1	369,0	98,5	353,0	82,1	410,4	40,1	5,3	
	2	365,9	99,2	359,4	82,5	405,2	46,9	5,5	
	0,3	3	380,2	99,5	361,8	85,5	405,5	43,5	5,1
0,3	4	364,1	99,2	352,5	82,0	406,8	37,7	6,2	
	5	371,6	99,3	343,4	83,7	402,4	29,3	6,5	
	0,4	3	370,0	99,7	357,6	84,2	397,2	42,2	6,5
0,5	3	370,3	99,0	351,4	85,4	408,8	47,8	8,6	

4.1.5 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A espectrometria de infravermelho foi utilizada para avaliar as modificações ocorridas após a reticulação com o peróxido de dicumila na matriz polimérica. Os espectros estão apresentados nas Figura 4.66, Figura 4.77 e Figura 4.8.

Em geral, os espectros de infravermelho para PU são caracterizados principalmente pelas bandas: 3200-3500 cm⁻¹ (NH) e 1637-1730 cm⁻¹ (C=O, carbonila),

(YU *et al.*, 1999). Entretanto, na presença de ligações de hidrogênio associadas a carbonila há o deslocamento do pico da carbonila para comprimentos de onda menores. Efeito de deslocamento da banda de absorção também ocorre para o grupo NH quando há formação de ligação de hidrogênio (RUEDA-LARRAZ *et al.*, 2009).

Além destas bandas principais, outros grupos presentes no polímero podem ser identificados no infravermelho, como o grupo C-O presente em ésteres e álcoois que é caracterizado na região entre 1300-1000 cm^{-1} , e a banda relativa aos ésteres saturados (C-COO), com exceção dos acetatos, que é identificada na região entre 1210-1163 cm^{-1} (SILVERSTEIN e BASSLER, 1967, MISHRA *et al.*, 2006, URGUN-DEMIRTAS *et al.*, 2007, AKRAM *et al.*, 2008, ZHANG e HU, 2008).

Para os filmes reticulados com DCP é possível observar que tanto a concentração como o tempo de reação afetaram os espectros de FT-IR. Há formação de um novo pico próximo a região de absorção do grupo NH, melhor observado na Figura 4.9. Como esta região é muito sensível a formação de ligações de hidrogênio, isto representa um indicativo de que ocorreram mudanças com relação a estas ligações. Observa-se também um deslocamento do grupo carbonila (1714-1718 cm^{-1}), Figura 4.10, corroborando para a hipótese da formação de ligações de hidrogênio após a reticulação com DCP. Também pode ser vista a formação de novas bandas na região relativa ao grupo CH (3000-2840 cm^{-1}) e a olefinas não conjugadas (1660-1640 cm^{-1}) (SILVERSTEIN e BASSLER, 1967). Estas modificações são intensificadas com o aumento da razão DCP/PU ou do tempo de reação. As alterações no espectros podem ser atribuídas a ação dos radicais livres gerados pelo DCP sobre as cadeias poliméricas. Aparentemente, a formação de ligações entre os segmentos de cadeia, também promove ligações de hidrogênio com os grupos NH e carbonila.

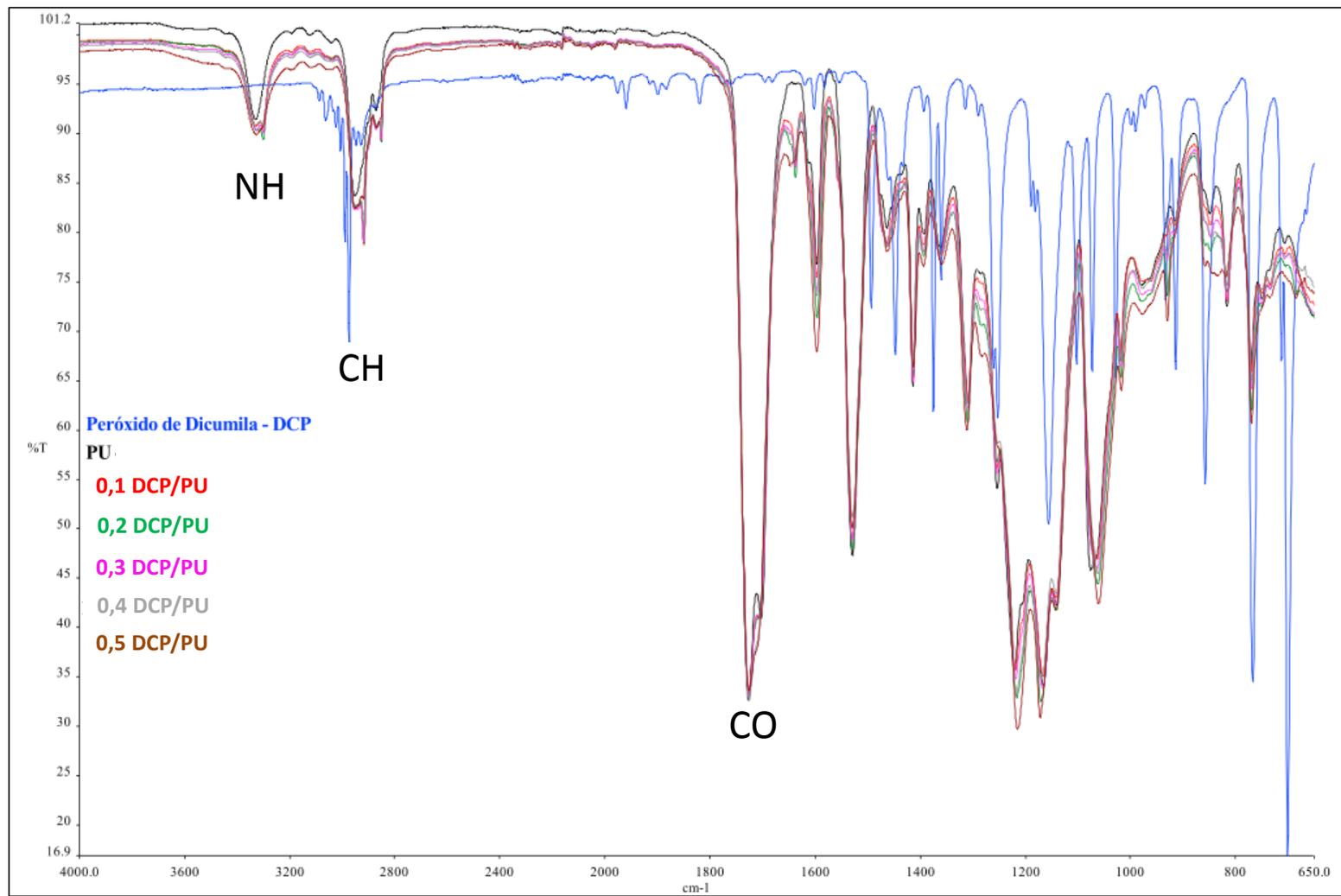


Figura 4.6 – Análise de FT-IR das amostras modificadas com variação da concentração de DCP e tempo de reticulação 3 horas.

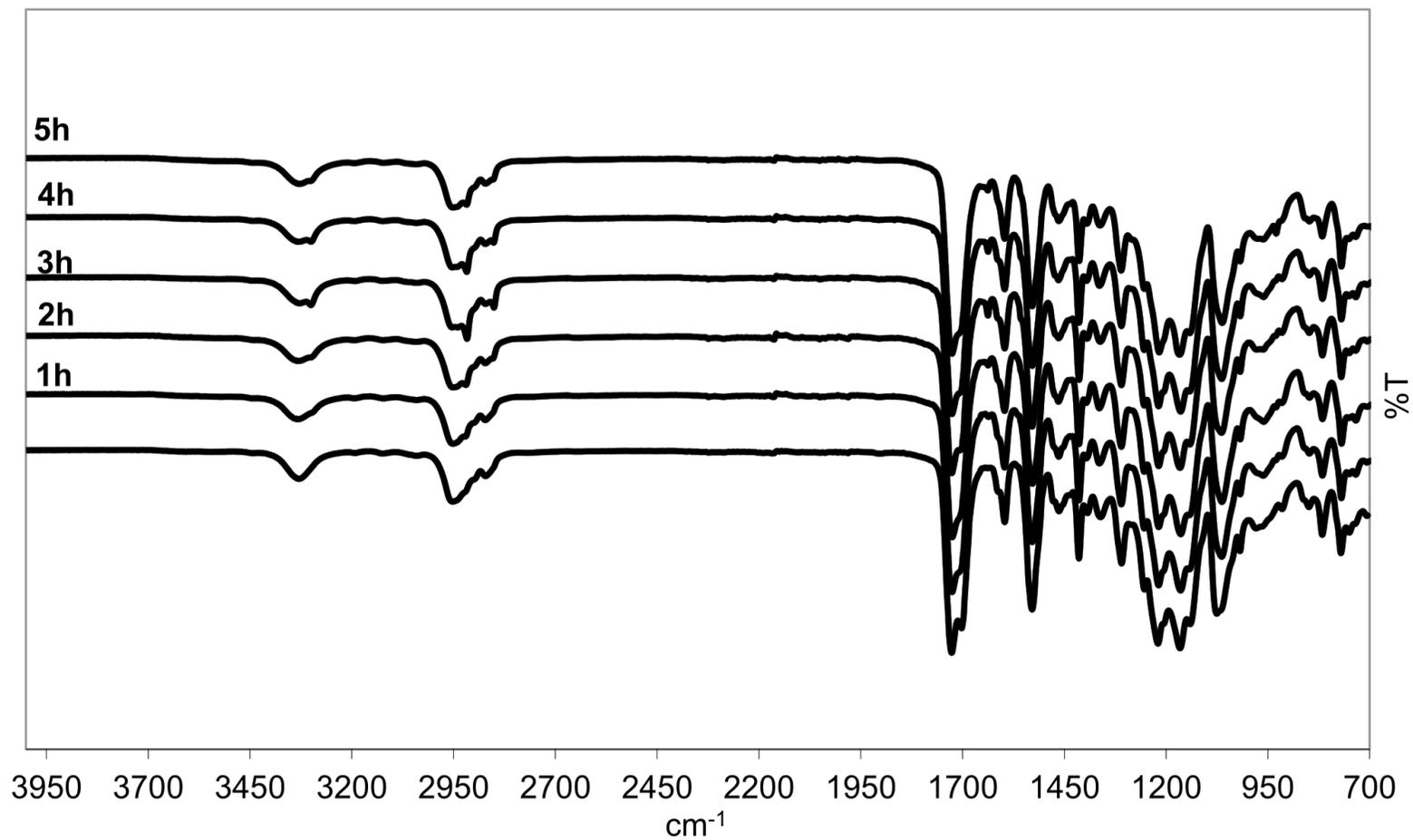


Figura 4.7 - Análise de FT-IR das amostras modificadas com variação do tempo de reticulação e concentração de 0,1 DCP/PU.

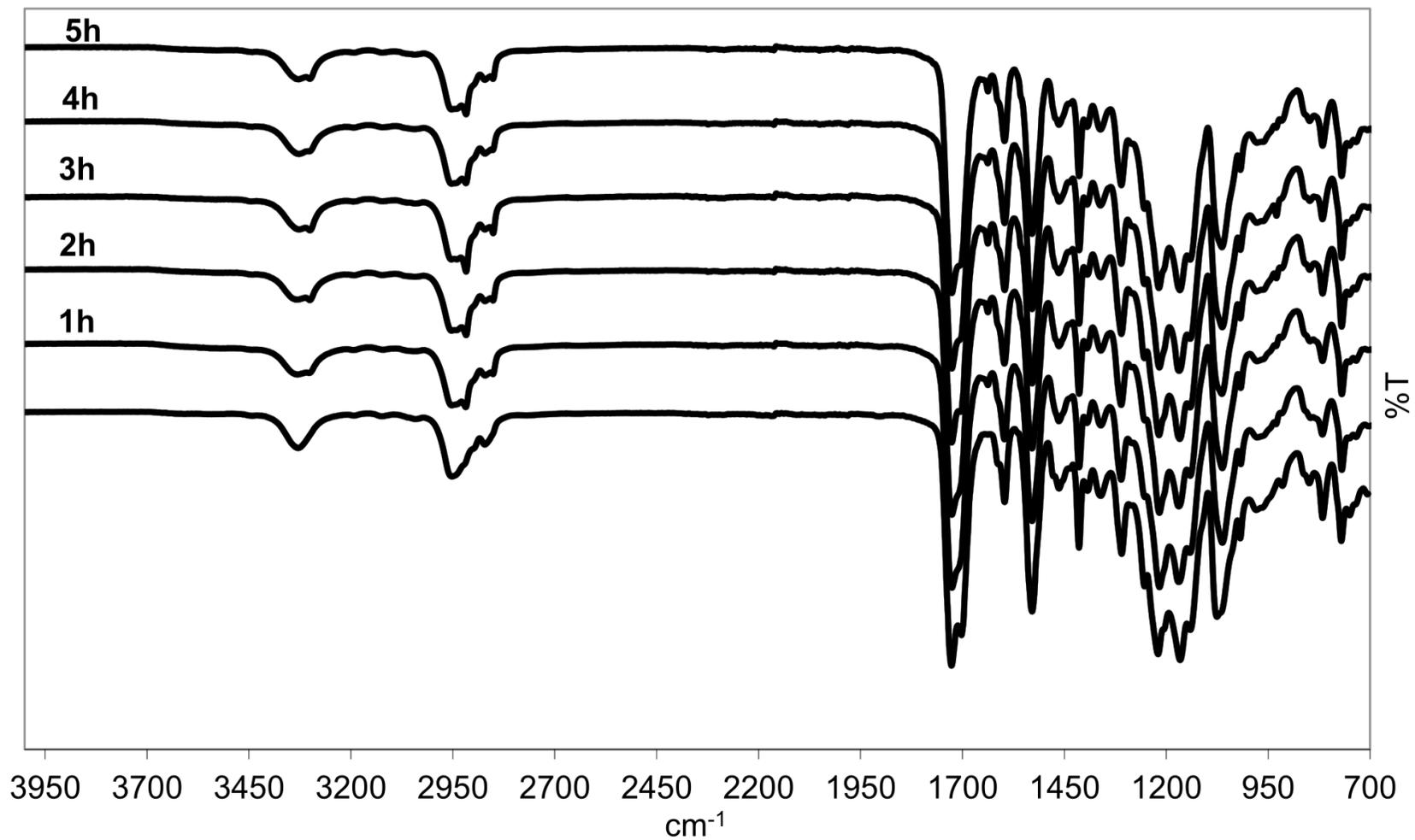


Figura 4.8- Análise de FT-IR das amostras modificadas com variação do tempo de reticulação e concentração de 0,3 DCP/PU.

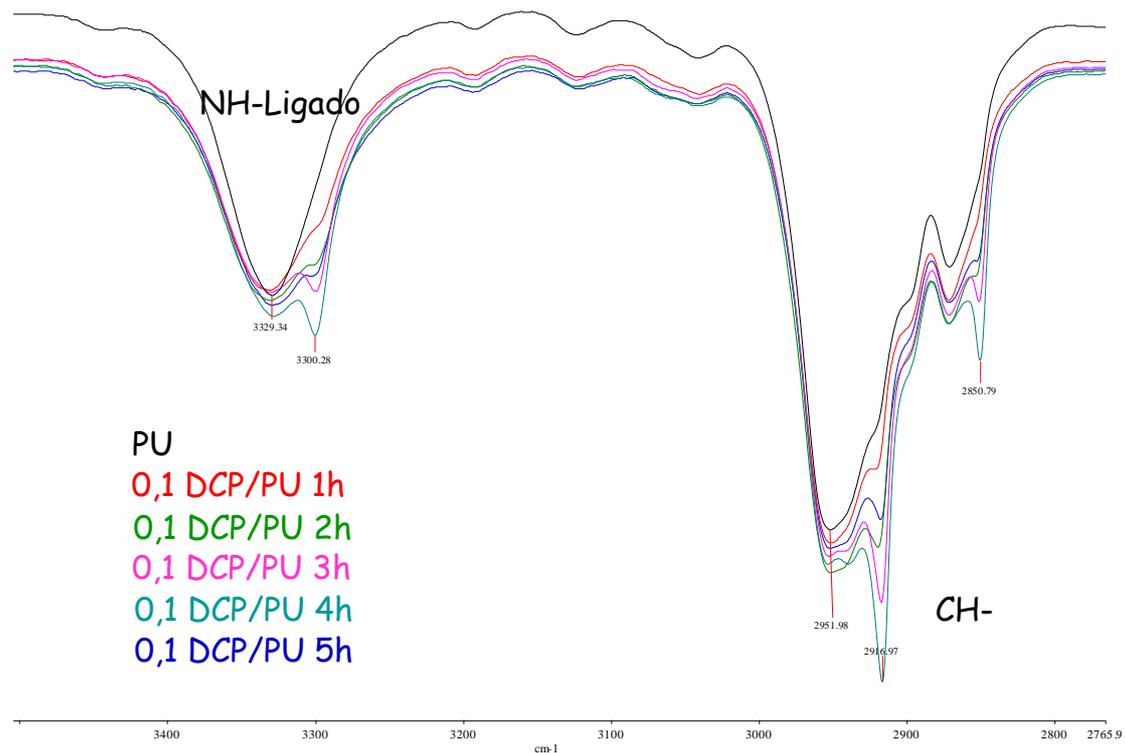


Figura 4.9 – Avaliação das modificações nas bandas NH e CH pelo FT-IR.

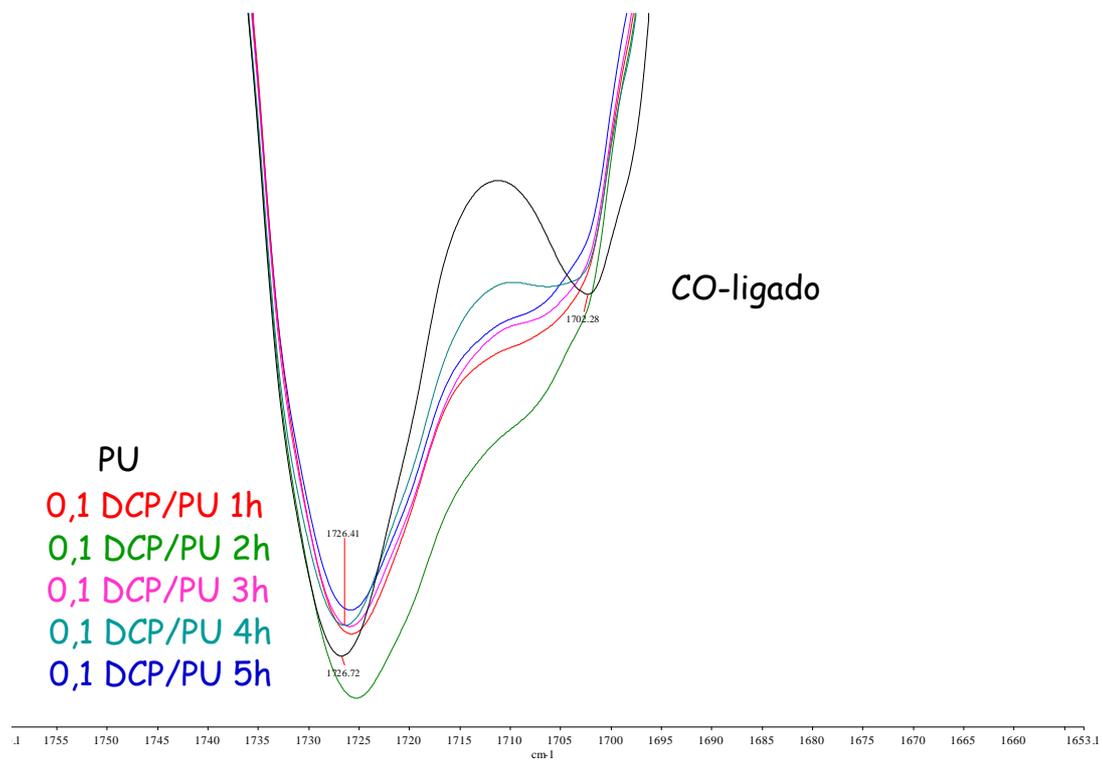


Figura 4.10 - Avaliação do deslocamento da banda CO pelo FT-IR.

4.1.6 Ensaios de Pervaporação

Como foi visto na revisão bibliográfica a pervaporação é um processo de separação por membrana no qual os componentes são transferidos da fase líquida para a fase vapor. Portanto, a pressão de vapor dos componentes é um fator muito importante, pois como foi visto no caso da pervaporação é o principal indicativo da força motriz do processo. Neste trabalho a pressão de vapor dos componente, lactato de butila e butanol, foi estimada pela equação de Antoine (POLING *et al.*, 2000) (Equação (26)), como apresentado e discutido a seguir.

$$\log(P) = A - \frac{B}{T + C} \quad (26)$$

Onde A , B e C são constantes características dos componentes. Na equação (26) a temperatura é expressa em Celsius e a pressão de vapor em kPa. Para o cálculo da pressão de vapor do butanol e do lactato de butila foram utilizadas as constantes obtidas por PEÑA-TEJEDOR *et al.*, 2005. O gráfico apresentado na Figura 4.9 mostra o comportamento da pressão de vapor destes compostos em função da temperatura.

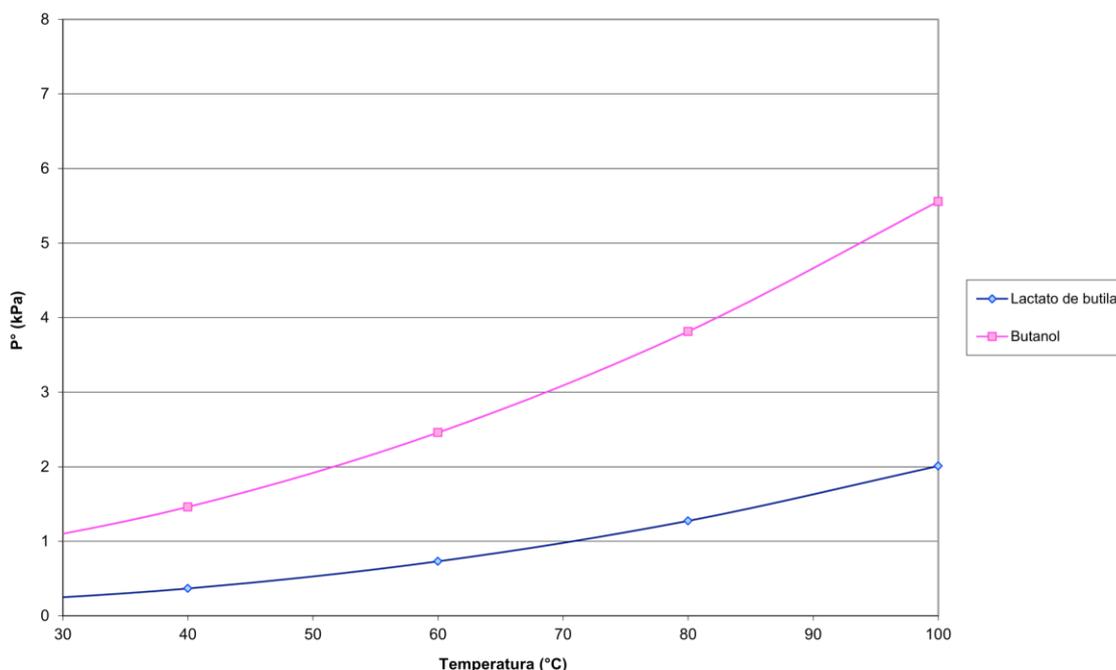


Figura 4.11 – Variação da pressão de vapor do lactato de butila e butanol em função da temperatura.

A análise da Figura 4.11 mostra que, para temperaturas elevadas, a diferença entre pressão de vapor do butanol e a do lactato aumenta. Logo, a força motriz para o transporte, expressa como a pressão de vapor, favorece o butanol. Por outro lado, nos experimentos de sorção, observou-se que o poliuretano tem uma maior afinidade pelo lactato de butila, sendo considerado atrativo para o uso na pervaporação e separação do éster em relação ao seu respectivo álcool. Os resultados obtidos serão mostrados primeiramente para os testes de pervaporação com a membrana de poliuretano sem modificação e depois com a membrana modificada pela reação de reticulação com DCP na razão de 0,1 DCP/PU e 3 horas de reticulação (Tabela 4.5 e Tabela 4.6).

Tabela 4.5 – Ensaios de pervaporação com a membrana de poliuretano não modificada

Lactato de butila na alimentação (% m/m)	Temperatura (°C)	Lactato de butila no permeado (%m/m)	Fluxo de permeado normalizado* (g.m ⁻² .h ⁻¹)	Seletividade	Seletividade evaporação
38	20	5	75	0,09	0,19
	30	10,5	138	0,19	0,22
30	20	7,5	78	0,19	0,19
	30	13	142	0,35	0,22
9,6	20	2,0	28	0,19	0,19
	30	4,8	69	0,47	0,22
6,0	20	0,8	22,4	0,13	0,19
	30	2,8	59,0	0,45	0,22
	40	3,0	97,1	0,48	0,25
3,4	30	1,0	56,5	0,29	0,22
	40	1,2	91,8	0,35	0,25

*O fluxo permeado foi normalizado para a espessura de 100 um

A seletividade da evaporação foi calculada segundo a Lei de Raoult (Equação 27), usando as pressões de vapores estimadas segundo a Equação 26 e que estão na Figura 4.11, para se avaliar a contribuição da membrana.

$$\frac{y_{but} (1 - x_{but})}{x_{but} (1 - y_{but})} = \frac{P_{but}^{vap}}{P_{lac}^{vap}} \quad (27)$$

Onde y_{but} e x_{but} são as frações molares do butanol na fase vapor e na fase líquida, respectivamente e P^{vap} é a pressão de vapor.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a seletividade da evaporação, calculada pela Lei de Raoult, depende apenas da temperatura e independe da concentração da alimentação. No processo de pervaporação o butanol é transferido preferencialmente, o que foi atribuído a maior força motriz e ao inchamento da membrana pelo éster. Um aumento da concentração do éster na corrente do permeado somente foi observado em concentrações reduzidas deste e quando há o aumento da temperatura.

A análise de os resultados apresentados na Tabela 4.5 indica que o processo de pervaporação é seletivo a permeação do butanol na faixa de temperatura investigada. Outro aspecto a ser observado nesta tabela e que tanto o fluxo permeado como a concentração do lactato no permeado aumentam com a temperatura. Em geral, a sorção dos componentes na fase líquida aumenta com a temperatura, fazendo com que a mobilidade segmental também aumente, facilitando o processo de permeação, o que, normalmente, traduz-se em redução da seletividade, como a membrana era mais seletiva ao álcool foi possível um aumento na concentração do éster no permeado.

O fato de o processo de pervaporação ser seletivo ao butanol deve ser analisado considerando dois aspectos, a força motriz para o transporte de cada componente e a afinidade destes com a membrana de PU. A pressão de vapor do butanol é mais elevada do que a do lactato, e temperaturas mais elevadas ampliam esta diferença. Por outro lado, como demonstrado nos testes de sorção, a afinidade do lactato pelo PU é maior do que a observada para o butanol. Desta forma, pode-se atribuir que o inchamento da membrana promovido pela sorção dos componentes, em particular do lactato, acaba favorecendo a difusão do álcool, que tem maior pressão de vapor e menor tamanho molecular.

O efeito do inchamento impediu de se trabalhar em temperaturas mais elevadas do que aquelas apresentadas na Tabela 4.5, pois ocorria a condensação na linha de permeado. Portanto, na tentativa de controlar o grau de inchamento e tornar a membrana seletiva ao éster, empregou-se a reação de reticulação do PU com DCP. Entretanto,

como foi avaliado pelos testes de sorção, que não há grandes diferenças no inchamento entre as membranas modificadas, assim optou-se em utilizar a razão DCP/PU de 0,1 e tempo de reação de 3 horas. A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.6 – Ensaio de pervaporação com a membrana de poliuretano modificada pela reação de reticulação com DCP (DCP/PU = 0,1; tempo de reação = 3 horas).

Lactato de butila na alimentação (% m/m)	Temperatura (°C)	Lactato de butila no permeado (%m/m)	Fluxo de permeado normalizado* (g.m ⁻² .h ⁻¹)	Seletividade	Seletividade evaporação
5,0	30	1,5	138	0,28	0,22
	40	1,9	256	0,37	0,25
	50	2,2	463	0,43	0,28
	60	2,7	823	0,54	0,30
3,8	30	1,1	133	0,28	0,22
	40	1,3	246	0,33	0,25
	50	1,8	433	0,48	0,28
	60	2,1	715	0,55	0,30
2,0	30	0,9	97	0,44	0,22
	40	1,0	191	0,50	0,25
	50	1,2	341	0,60	0,28
	60	1,4	595	0,70	0,30
1,4	30	0,75	99	0,55	0,22
	40	0,83	214	0,60	0,25
	50	0,89	373	0,65	0,28
	60	0,97	636	0,71	0,30

*O fluxo permeado foi normalizado para a espessura de 100 um

Com a membrana reticulada foi possível diminuir o inchamento e com isso aumentar a temperatura de trabalho. Entretanto, o butanol continua permeando preferencialmente, assim como o fluxo de permeado e a concentração de lactato no permeado continuam aumentando com a temperatura e com a diminuição da concentração do éster na alimentação, mostrando que o efeito da sorção do éster na matriz polimérica ainda permaneceu elevado.

A Figura 4.12 mostra a melhoria obtida com a membrana reticulada 0,1 DCP/PU (3horas) no processo de pervaporação comparando com o equilíbrio líquido-vapor para o lactato de butila e butanol na temperatura de 60°C.

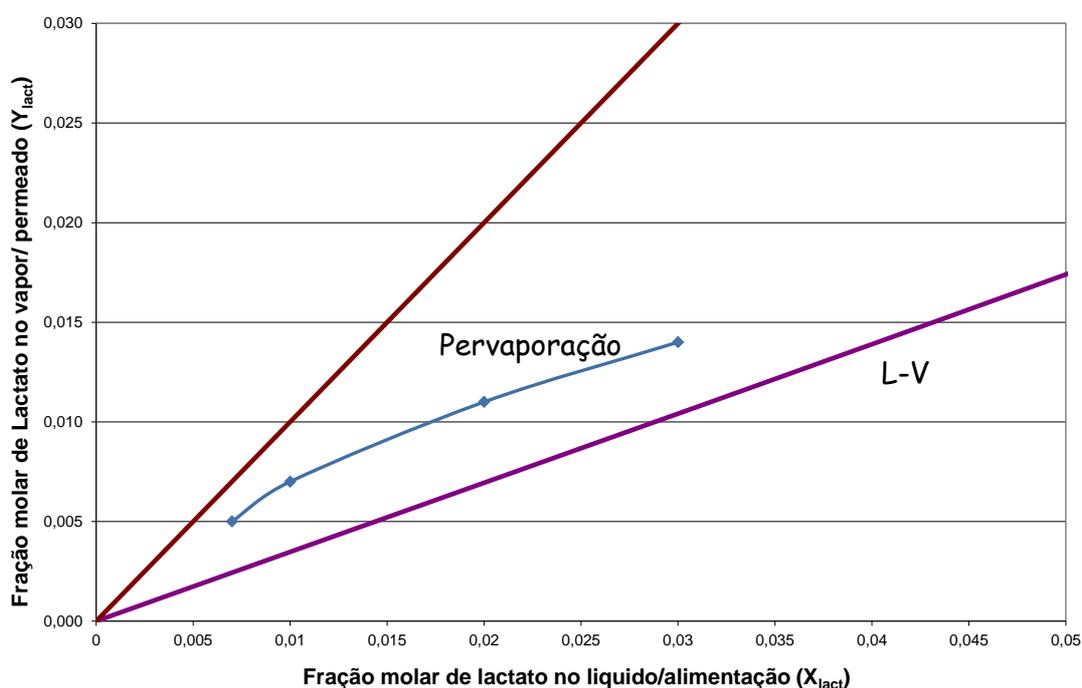


Figura 4.12 – Comparativo dos resultados dos ensaios de pervaporação com a membrana reticulada, 0,1 DCP/PU 3 horas (linha azul) com o equilíbrio líquido-vapor (linha roxa) na temperatura de 60°C.

4.1.7 Ensaios de permeação de gases

As propriedades de permeação de gases do PU original e modificado pela reação com DCP também foram investigadas. Como se pode observar na Figura 4.13(a), para a razão 0,1 de DCP/PU há um aumento na permeabilidade de todos os gases em relação a membrana de poliuretano sem modificação, sendo mais intenso para CO_2 e O_2 . Após 3

horas de tempo de reticulação a permeabilidade começa a diminuir, sendo que para o N₂ a permeabilidade torna-se menor que a permeabilidade observada para o poliuretano original.

Este comportamento indica que, quando a reticulação com DCP é moderada, o rearranjo molecular das cadeias poliméricas permite um aumento do volume livre e, conseqüentemente, da permeabilidade. Entretanto, o aumento do tempo de reação ou da razão DCP/PU intensifica a reação de reticulação reduzindo a permeabilidade. O efeito mais acentuado observado para o N₂ possibilita um aumento concomitante da permeabilidade e seletividade, quando comparado com o PU original. Condições mais drásticas para a reação de reticulação, como discutido anteriormente, promovem reações de degradação, o que aumenta a permeabilidade e reduz a seletividade, conforme observado na Figura 4.13(b).

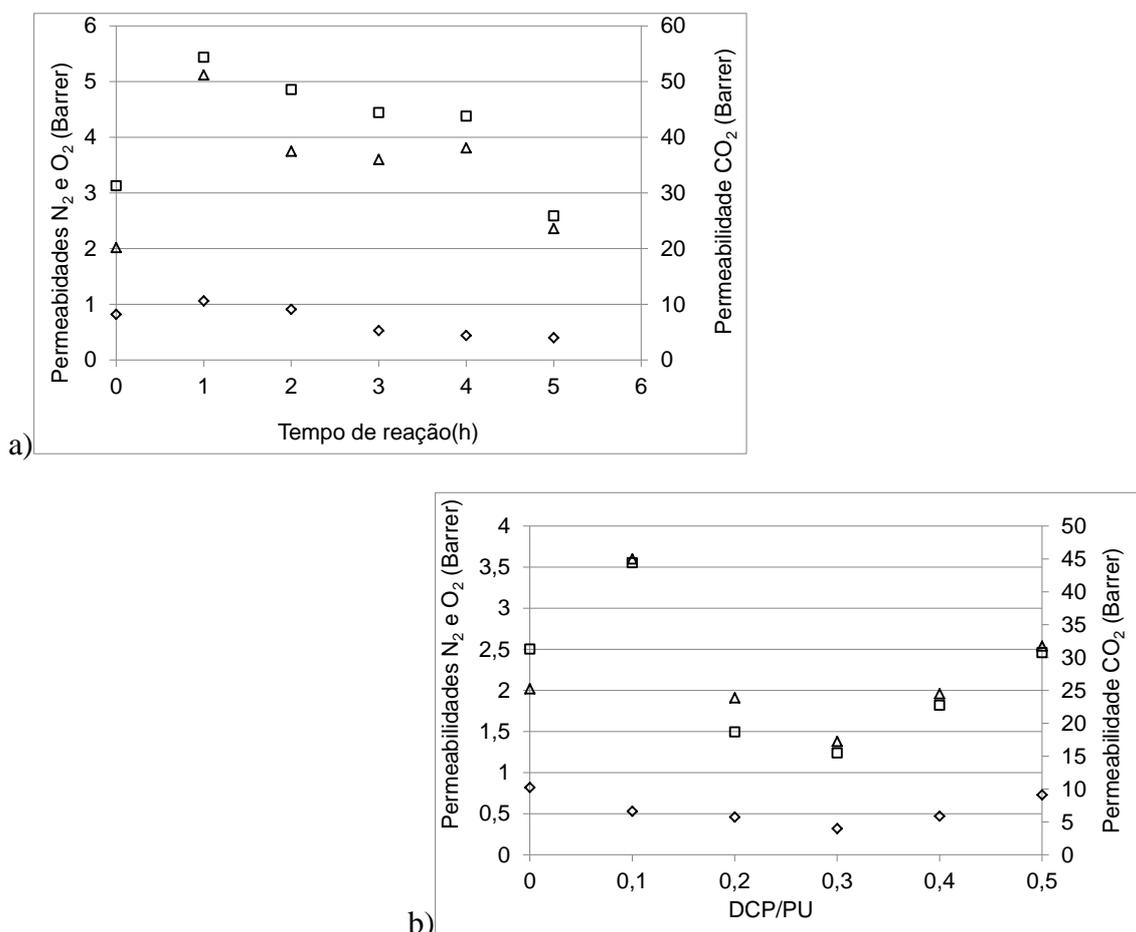


Figura 4.13 – Avaliação do efeito das modificações por DCP na permeação de gases (a) Membranas reticuladas na razão 0,1 DCP/PU e com variação do tempo de reticulação e (b) Membranas reticuladas variando-se a razão DCP/PU e com tempo de reticulação de 3 horas. Permeabilidades (N₂(◇), CO₂(□) e O₂(△)).

O comportamento da permeabilidade e da seletividade do CO₂ em relação ao N₂ devido à modificação introduzida pela reação de reticulação com DCP pode ser melhor observado na Figura 4.14. Essa Figura, conhecida como gráfico de Robeson (ROBESON, 2008), apresenta os valores de permeabilidade e seletividade, assim como uma linha superior (*upper bond*) que representa os melhores resultados da literatura para estes gases. Observa-se claramente que, para algumas condições de reticulação, foi possível melhorar tanto a permeabilidade quanto a seletividade em relação ao poliuretano original.

A comparação dos resultados de permeação de gases com o comportamento observado por DMA, mostra que quando a T_g está abaixo de -20°C há um aumento na permeabilidade dos gases. Entretanto, quando a T_g é superior a -20°C nota-se redução da permeabilidade, indicativo do aumento da eficiência na reticulação.

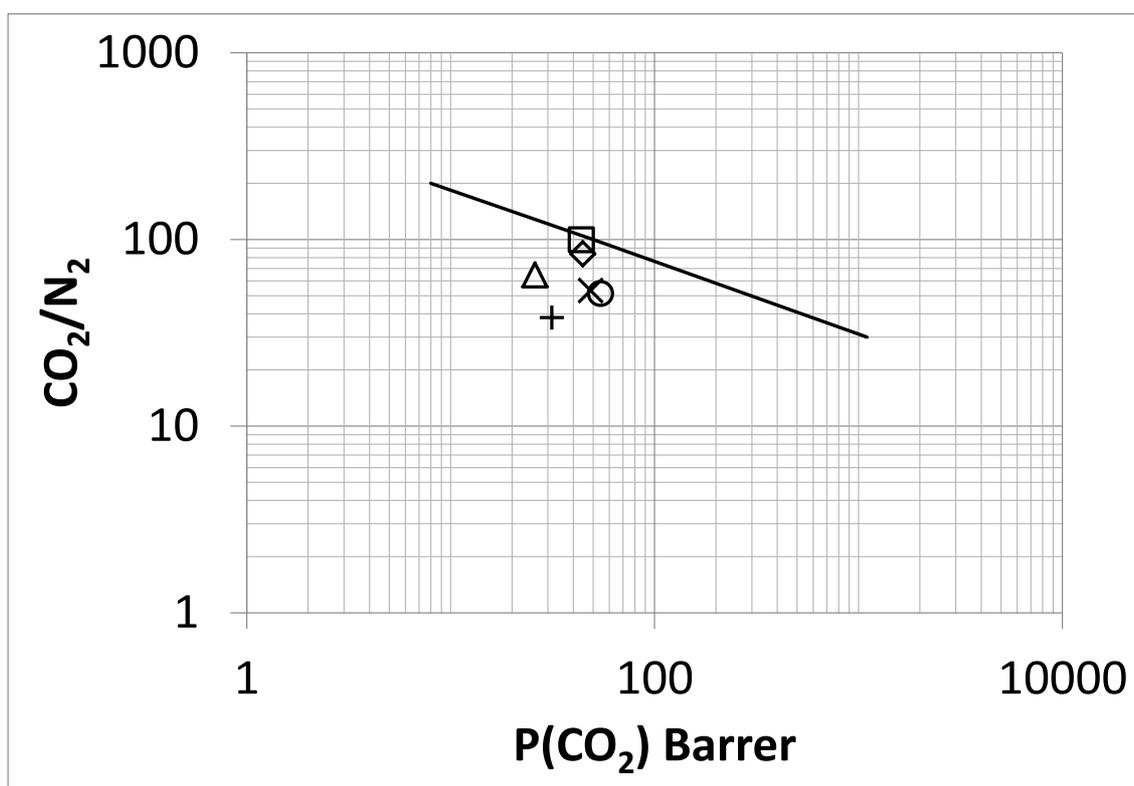


Figura 4.14 – Gráfico de Robeson para a separação CO₂/N₂ (Robeson, 2008) e comparação com os resultados obtidos para o PU original (+) e as membranas reticuladas nas seguintes condições: 0,1 DCP/PU; tempo de reação de 1h (o), 2h (x), 3h(◇), 4h(□) e 5h(Δ).

4.2 Caracterização das membranas modificadas por incorporação de nanopartículas de sílica

4.2.1 Avaliação morfológica da incorporação de nanopartículas de sílica na matriz polimérica

Foram preparadas soluções poliméricas usando três concentrações diferentes de nanopartículas de sílica (NSi) na solução polimérica (1, 3 e 5% m/m), sendo que a concentração de polímero foi fixada em 7% m/m, sendo que na membrana estas concentrações foram de 12,5%, 30% e 41,7%, respectivamente. A concentração de 5% m/m de NSi foi considerada elevada, pois não houve a formação do filme polimérico com propriedades mecânicas que permitissem seu manuseio. Para as outras concentrações de NSi, a distribuição nas membranas de poliuretano foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (SADEGHI *et al.*, 2011).

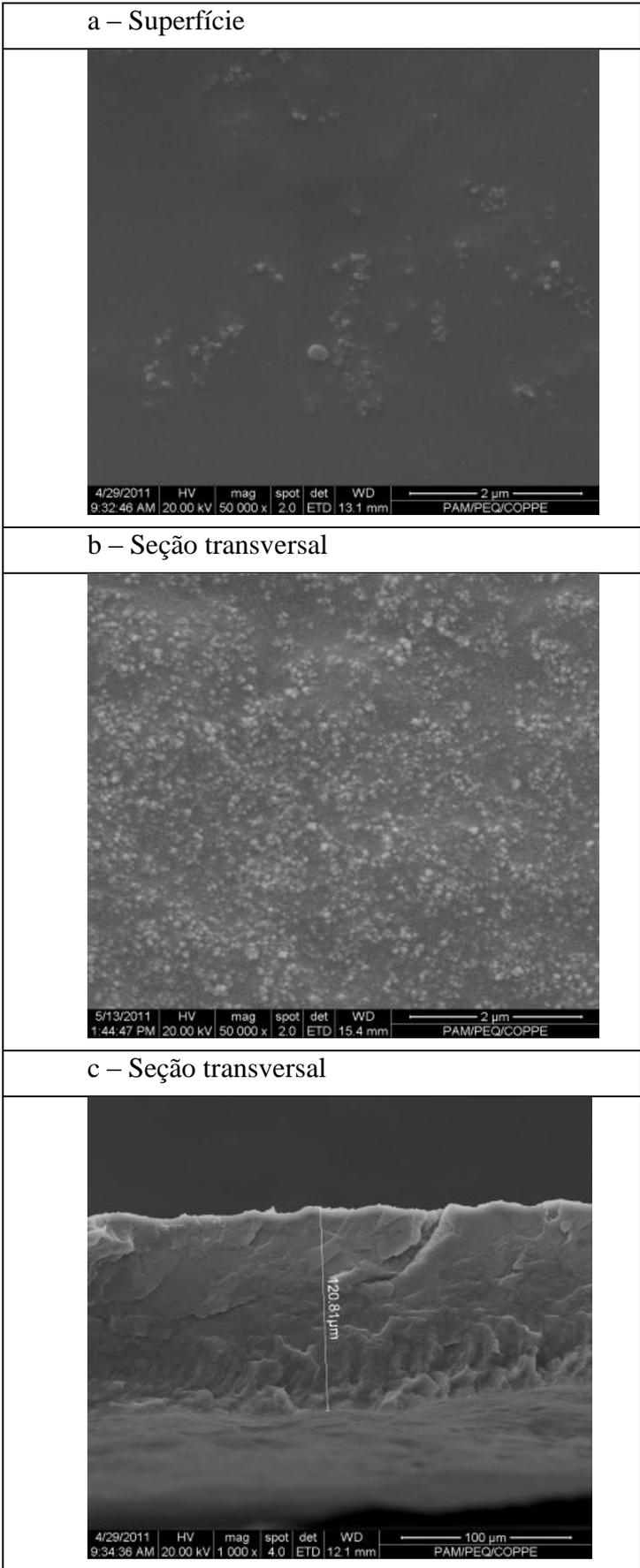


Figura 4.15 – Fotomicrografias da superfície e da seção transversal das membranas contendo nanopartículas de sílica, na concentração 12,5 % m/m.

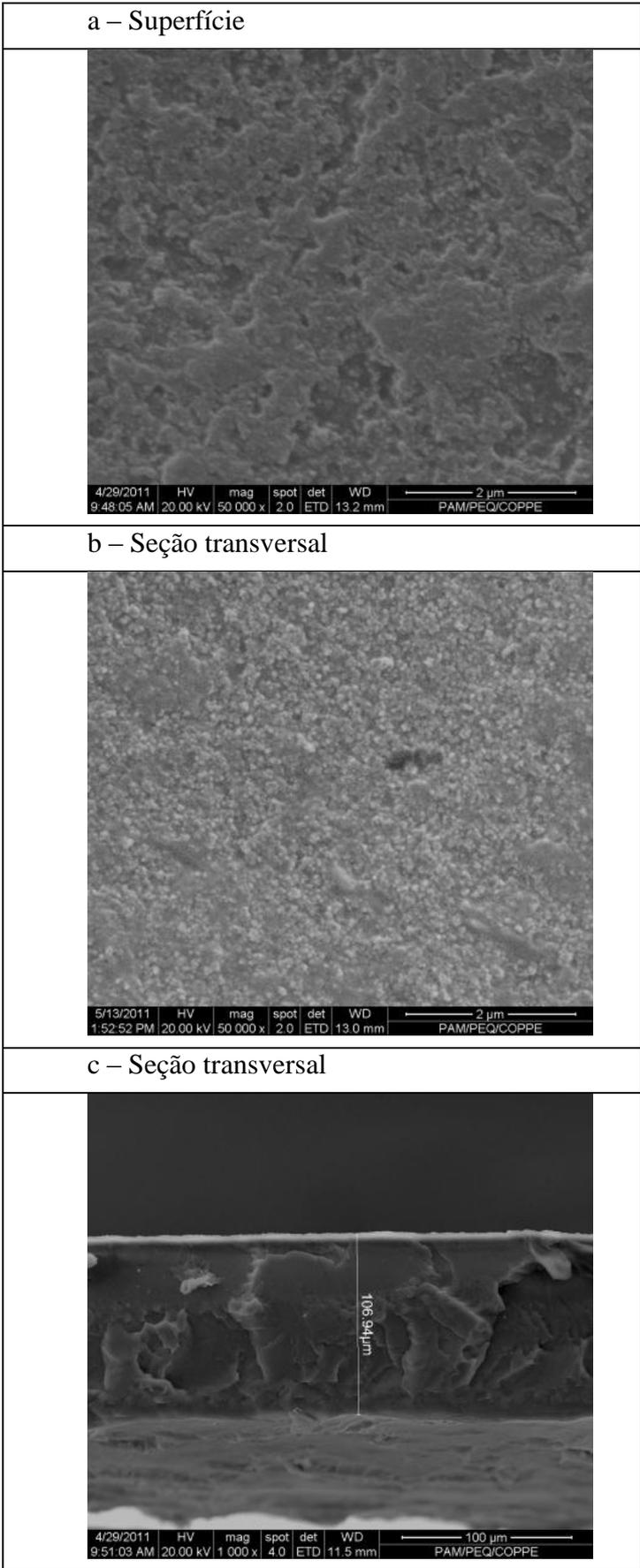


Figura 4.16 - Fotomicrografias da superfície e da seção transversal das membranas contendo nanopartículas de sílica, na concentração 30 % m/m.

Como pode ser observado pelas Figuras 4.15 e 4.16, para as duas concentrações utilizadas, as NSi encontram-se bem distribuídas ao longo da seção transversal da membrana polimérica e com pouca incidência de defeitos (Figura 4.15 e 4.16 (b) e (c)). Na superfície das membranas se observa a presença de partículas, em particular com a membrana com o maior teor de NSi (Figura 4.15 e 4.16 (a)).

4.2.2 Análises térmicas das membranas PU/NSi

A temperatura de transição vítrea (T_g) e a decomposição térmica das membranas de poliuretano com NSi foram determinadas por DMA e TGA e os resultados obtidos estão sintetizados nas Tabela 4.7 e Tabela 4.8, respectivamente. Em ambas as tabelas, os resultados referentes a membrana de PU sem nanopartículas também é apresentado para efeito comparativo. A Figura 4.17 apresenta as curvas relativas ao decaimento da massa das membranas durante a decomposição térmica da amostra.

Tabela 4.7 – Resultados obtidos pela análise de DMA das membranas de PU/NSi

	T_g (°C)
PU	-35,6
PU 1% NSi	-30,4
PU 3% NSi	-32,5

Segundo PATTANAYAK e JANA, 2005, SADEGHI *et al.*, 2011, que também estudaram a inserção de nanopartículas de sílica em poliuretano, a temperatura de transição vítrea negativa dos polímeros está associada ao poliol (segmentos flexíveis) e não se altera com a adição de sílica. Analisando os resultados de DMA, observa-se que a incorporação de NSi praticamente não altera a T_g , conforme previsto na literatura, este resultado indica não há mudança significativa na mobilidade segmental das cadeias poliméricas com a introdução das NSi.

Como foi visto no subitem 4.1.4 , a decomposição térmica do poliuretano é composta por dois estágios, o primeiro estágio que está relacionado com a quebra das ligações uretano e o segundo a decomposição térmica do poliol. Para as membranas

preparadas com o poliuretano e com nanopartículas de sílica, conforme pode ser observado na Figura 4.17, o primeiro estágio de decomposição do poliuretano começa acima de 300°C e sua degradação vai até 450°C, correspondendo a perda de mais de 90% de massa. Como mostra a Figura 4.17 no caso das membranas com nanopartículas de sílica, há uma diminuição da perda de massa com o aumento da quantidade de sílica adicionada na matriz polimérica, sendo que há um deslocamento para o segundo estágio de degradação. Desta forma, pode-se concluir que a estabilidade térmica do polímero, como um todo aumenta com a adição de nanopartículas de sílica.

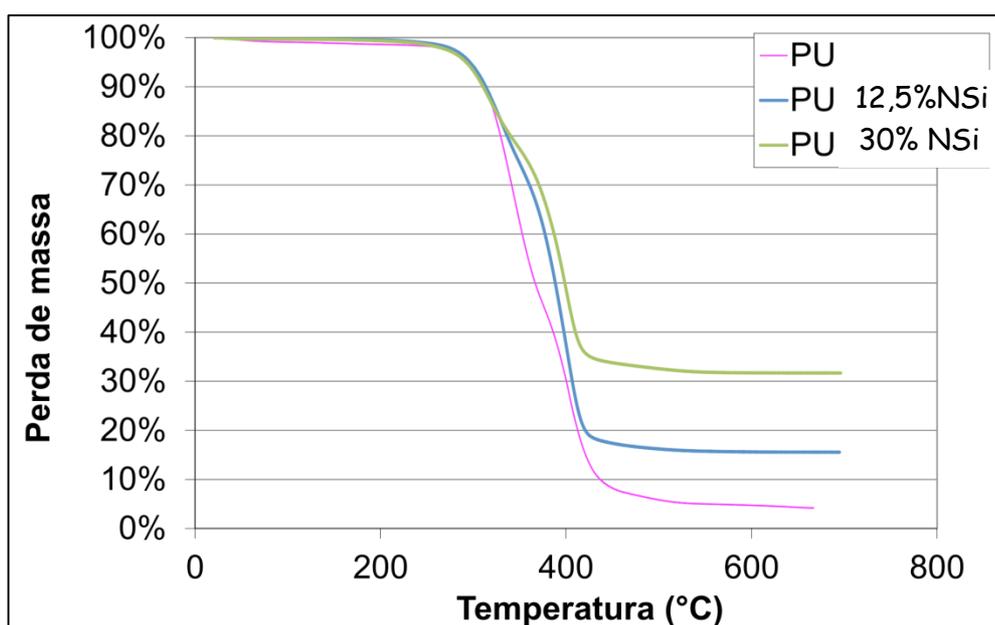


Figura 4.17 – Perda de massa de membranas de PU/NSi em função da temperatura.

Os resultados apresentados na Tabela 4.8 também evidenciam que a quantidade restante de membrana ao final da análise (700°C) é consistente com o percentual teórico de massa de sílica adicionada. Com a adição de 1% e 3% m/m de NSi na solução polimérica com 7% m/m de polímero, em termos de massa seca, resulta numa concentração de 12,5 e 30%, respectivamente. Este também é mais um indicativo da completa mistura das nanopartículas com o poliuretano durante o preparo das membranas.

Tabela 4.8 – Resultados de TGA para as membranas de poliuretano e poliuretano com sílica.

	Estágio 1		Estágio 2		Resíduo a 700°C (%)
	T1	M1	T2	M2	
PU	343,0	69	403,7	27	4,1
PU 12,5% NSi	329,5	83	400,7	37	15,6
PU 30% NSi	317,4	88	399,7	49	31,7

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A espectrometria de infravermelho foi utilizada para avaliar as modificações ocorridas após a adição de nanopartículas de sílica na matriz polimérica. Os espectros estão apresentados na Figura 4.18 e pode ser observado facilmente a vibração assimétrica referente a Si-O-Si em 1077 cm^{-1} nas duas concentrações de nanopartículas utilizadas. Este resultado esta de acordo com o relatado por SADEGHI *et al.*, 2011. A análise das principais bandas referentes a estrutura do grupo uretano (NH e CO) mostra que praticamente não há modificações. Por outro lado, a análise das bandas relativas a ligação que faz parte dos segmentos de polioliol do poliuretano, identificadas na região entre $1210\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN e BASSLER, 1967, MISHRA *et al.*, 2006, URGUN-DEMIRTAS *et al.*, 2007, AKRAM *et al.*, 2008, ZHANG e HU, 2008), mostra uma redução na absorção com o aumento da concentração de nanopartículas. Isto pode ser explicado pela interação dos grupos OH presentes na sílica com o grupo éster do polioliol, o que deve facilitar a dispersão na matriz polimérica, conforme observado na análise morfológica das membranas.

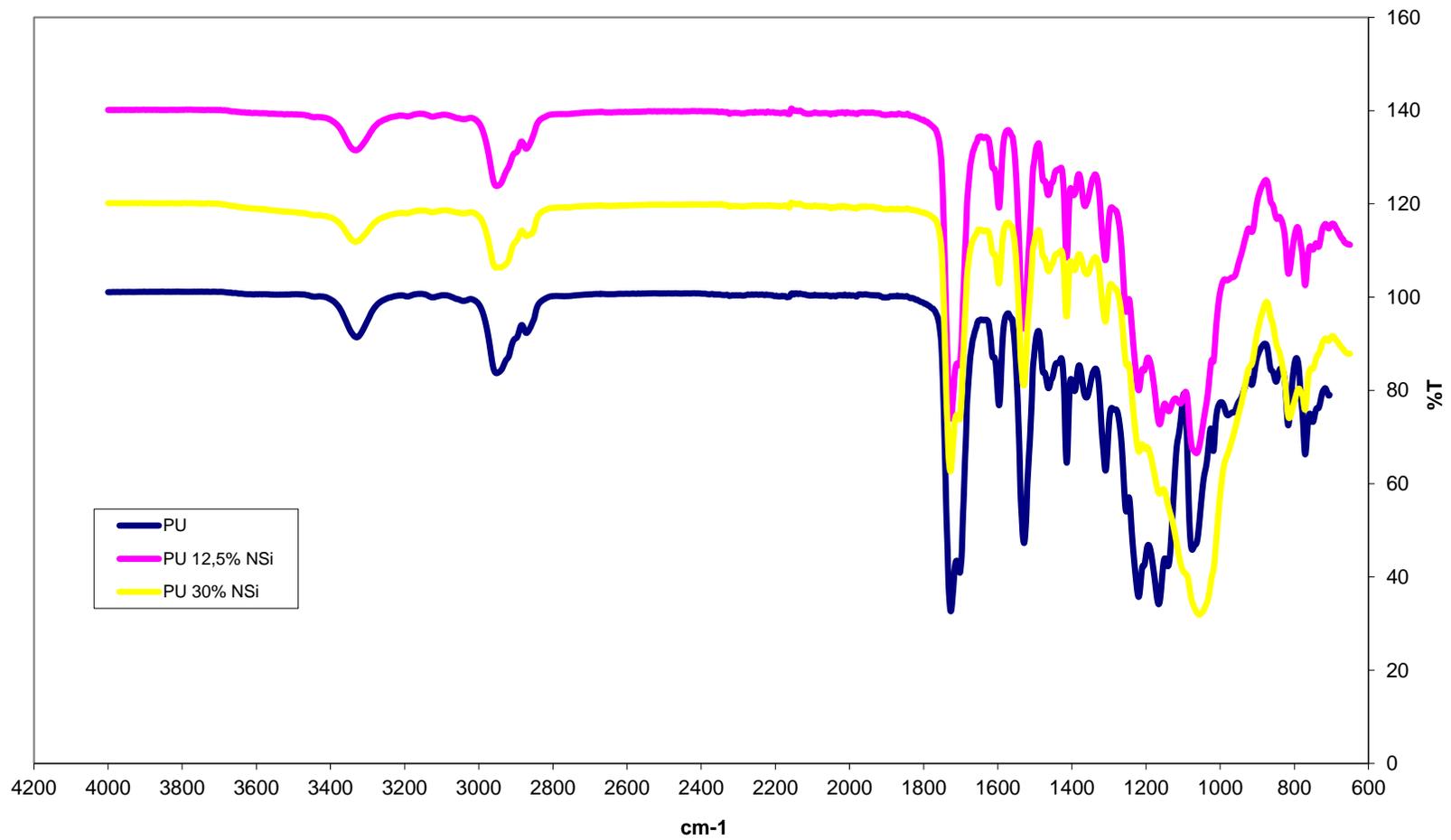


Figura 4.18 – FT-IR das amostras de membranas de PU com NSi.

4.2.4 Ensaio de sorção

Os testes de sorção foram realizados com as amostras das membranas contendo as nanopartículas, colocando-as imersas em butanol e lactato de butila puros. Os testes foram realizados na temperatura ambiente (23°C) e a massa das amostras foi determinada antes e após a imersão. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.9. A análise dos resultados mostra claramente que há uma pequena redução no ganho de massa com a adição de NSi, entretanto ainda há uma sorção preferencial para o éster. Desta forma, os ensaios de pervaporação não foram realizados para as membranas de PU/NSi.

Tabela 4.9 – Ensaio de sorção nas membranas de poliuretano e com nanopartículas de sílica.

	Butanol (%)	Lactato de Butila (%)
PU	17	80
PU 12,5% NSi	15	65
PU 30% NSi	12	64

4.2.5 Ensaio de permeação de gases

Em geral, o efeito da incorporação das nanopartículas de sílica na matriz polimérica sobre a permeabilidade de gases pode ser descrito pela equação de Maxwell. No caso de uma membrana polimérica contendo partículas esféricas impermeáveis a Equação (28), pode ser usada (AHN *et al.*, 2010):

$$P_n = P_p \left(\frac{1 - \phi_n}{1 + \left(\frac{\phi_n}{2}\right)} \right) \quad (28)$$

Onde P_n é a permeabilidade média da membrana de matriz mista, ϕ_n e ϕ_p são as frações volumétricas das nanopartículas e do polímero, respectivamente, e P_p é a permeabilidade do polímero puro.

Para avaliar a permeabilidade, inicialmente, calcula-se a fração volumétrica do aditivo na membrana, segundo a Equação (29):

$$\phi_n = \frac{w_n/\rho_n}{\frac{w_p}{\rho_p} + \frac{w_n}{\rho_n}} \quad (29)$$

Onde w_n e w_p são a massa das nanopartículas e polímero respectivamente, e ρ_n e ρ_p são a massa específica da nanopartícula e do polímero respectivamente.

A partir dos dados dos fabricantes e da equação 29, a fração volumétrica para as concentrações de 12,5 e 30% m/m de NSi são 0,064 e 0,17, respectivamente. Na Tabela 4.10 são mostrados os valores de permeabilidade dos gases (N_2 , O_2 e CO_2) estimados pelo modelo de Maxwell e os valores obtidos experimentalmente.

Tabela 4.10 – Permeabilidades de gases em membranas de PU/NSi segundo o modelo de Maxwell e obtidas experimentalmente.

	Modelo					Experimental				
	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade		Permeabilidade (Barrer)			Seletividade	
	CO_2	O_2	N_2	α_{CO_2}/N_2	α_{O_2}/N_2	CO_2	O_2	N_2	α_{CO_2}/N_2	α_{O_2}/N_2
PU	-	-	-	-	-	31,3	2,02	0,82	38,2	2,5
PU 1% Nsi	28,4	1,83	0,74	38,4	2,5	55,2	4,47	1,13	48,8	4,0
PU 3% Nsi	24,0	1,55	0,63	38,1	2,5	26,8	2,63	0,99	27,1	2,7

Analisando a Tabela 4.10, observa-se que as permeabilidades estimadas pelo modelo de Maxwell são menores que os valores observados experimentalmente, especialmente para a membrana com 12,5% m/m de NSi. O modelo de Maxwell considera dois efeitos que reduzem a permeabilidade de um polímero com presença de partículas impermeáveis em sua matriz, um relativo à perda de solubilidade da membrana devido à diminuição do volume do polímero disponível para a sorção, e o outro devido ao aumento do caminho difusional a ser percorrido pela molécula (CONG

et al., 2007). Entretanto, o modelo não considera as interações entre as nanopartículas e grupos químicos presentes nas cadeias poliméricas ou interações entre estas partículas e os permeantes. Em muitas membranas com nanocompósitos, essas interações são fortes, e alteram significativamente a difusividade e solubilidade dos permeantes. No caso das membranas de PU/NSi observou-se nos espectros de FTIR que há interação entre a fase polimérica e as partículas, que pode mudar a mobilidade segmental, conforme observado por DMA. De forma semelhante ao observado após a reação de reticulação da PU com DCP, a alteração moderada da mobilidade segmental do PU possibilita aumento da permeabilidade, explicando os resultados observados para PU com 1% m/m de NSi. O aumento do teor de NSi intensifica a redução na mobilidade segmental e reduz a permeabilidade, analogamente ao que foi observado com o aumento do grau de reticulação do PU.

Este efeito foi observado por outros autores, por exemplo, Higuchi *et al.*, 2000, observaram um aumento na permeabilidade do gás mediante a adição de partículas de fulereno ao poliestireno, Cong *et al.*, 2007, estudaram a adição de nanopartículas de sílica (TS 530, 12 nm de diâmetro) a um polímero vítreo (poli(4-metil-1-penteno), PMP) e observaram que aumentou a permeabilidade a gás e vapor com o aumento da fração volumétrica das partículas. Matteucci *et al.*, 2008, descreveram a presença de vazios na interface polímero nanopartícula, também pode levar a um aumento na permeabilidade dos gases. Segundo Ahn *et al.*, 2010, o volume de vazios aumenta proporcionalmente a concentração de nanopartículas adicionadas, o que não foi observado neste trabalho.

4.3 Caracterização das membranas modificadas pela reticulação do DCP e com nanopartículas de Sílica

O efeito da reticulação das membranas de PU com DCP, associadas a adição de NSi também foi investigado com o propósito de ampliar o controle sobre as propriedades de transporte das membranas. As caracterizações e experimentos apresentados a seguir são similares aos descritos anteriormente.

4.3.1 Avaliação morfológica da incorporação de nanopartículas de sílica na matriz polimérica das membranas reticuladas com DCP

Como pode ser observado pela Figura 4.19, para as três condições investigadas, as NSi encontram-se bem distribuídas ao longo da seção transversal da membrana polimérica e com pouca incidência de defeitos (Figura 4.19(a), 4.19(b) e 4.19(c)). Na superfície das membranas se observa a presença de partículas, e um aumento com a membrana com o maior teor de NSi e com maior concentração de DCP (Figura 4.19(a)).

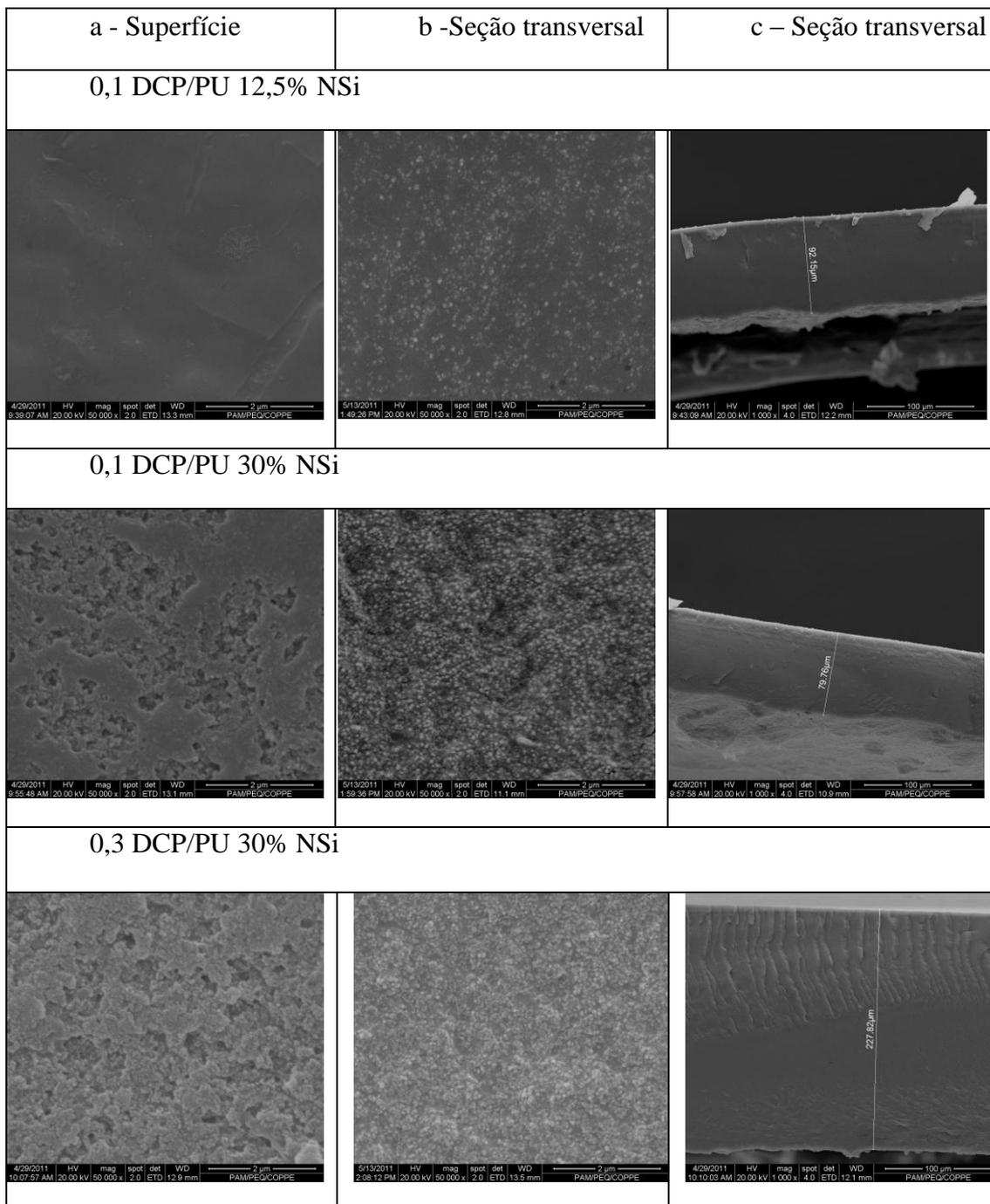


Figura 4.19 – Fotomicrografias da superfície e da seção transversal das membranas contendo nanopartículas de sílica e reticuladas com DCP.

4.3.2 Resistência ao solvente (THF)

Como foi visto no subitem 4.1.2 a avaliação da dissolução das membranas preparadas é uma técnica simples e fácil para avaliar a eficiência de reticulação. As amostras de poliuretano modificadas com DCP e com a adição de NSi foram imersas

em frascos com THF. O tempo de reticulação foi fixado em 3 horas para todas as membranas. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Avaliação da dissolução das amostras modificadas com DCP e NSi após 168h imersas em THF.

Membrana	Estado da amostra após imersão em THF
0,1 DCP/PU 12,5% NSi	Não solubilizou
0,1 DCP/PU 30% NSi	Não solubilizou
0,3 DCP/PU 30% NSi	Não solubilizou

Assim como para as membranas sem nanopartículas, pode-se verificar que não ocorreu a dissolução em THF, mostrando que houve a reticulação das membranas modificadas com DCP, assim como que a presença das nanopartículas não alterou este comportamento.

4.3.3 Análises térmicas das membranas PU/DCP/NSi

As temperaturas de transição vítrea (T_g) das membranas preparadas com reticulação por DCP e com a incorporação de NSi estão sintetizados na Tabela 4.12, Enquanto os valores característicos da perda de massa destas membranas em função da temperatura são apresentados na Tabela 4.13 e as curvas de decaimento de massa em função da temperatura estão mostradas na Figura 4.20.

Tabela 4.12 – Temperatura de transição vítrea das membranas de PU/DCP/NSi.

	T _g (°C)
PU	-35,6
0,1 DCP/PU 12,5% NSi	-21,6
0,1 DCP/PU 30% NSi	-27,1
0,3 DCP/PU 30% NSi	-15,3

Novamente, observou-se redução na T_g com a modificação do PU, o que pode relacionada à reticulação do poliuretano. Não há evidências de que a inserção das nanopartículas esteja alterando a T_g. Entretanto, pela análise dos resultados da Tabela 4.13 e da Figura 4.20 observa-se um maior ganho na resistência térmica quando há 30% m/m de nanopartículas, independentemente da concentração do agente reticulante. Como foi visto na análise térmica das membranas com nanopartículas de sílica (subitem 4.2.2), este comportamento está relacionado a presença das NSi na matriz polimérica.

Tabela 4.13 – Resultados da decomposição térmica das membranas de PU/DCP/NSi.

Membrana	Estágio 1		Estágio 2		Resíduo a 700°C (%)
	T1	M1	T2	M2	
PU	343,0	69	403,7	27	4,1
0,1 DCP/PU 12,5% NSi	327,7	83	402,0	33	15,2
0,1 DCP/PU 30% NSi	350,0	90	422,0	59	35,0
0,3 DCP/PU 30% NSi	359,0	89	418,0	63	37,0

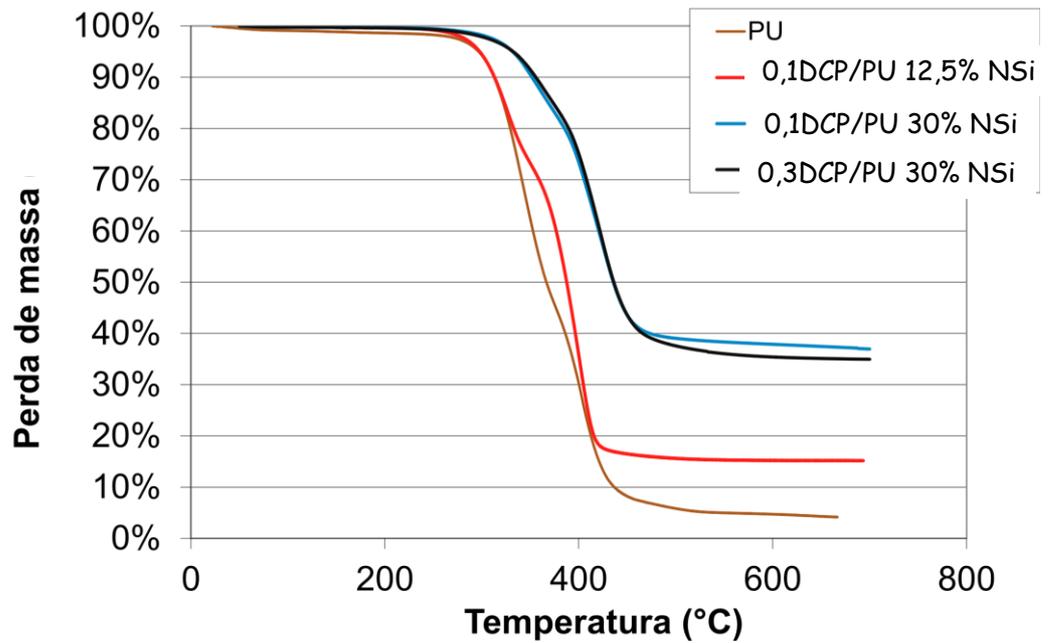


Figura 4.20 – Perda de massa de membranas PU/DCP/NSi em função da temperatura.

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

O efeito sobre o espectro de FTIR das duas modificações conjuntas da membrana de poliuretano, reticulação com DCP e presença das nanopartículas de sílica, pode ser observado na Figura 4.21. Na maior concentração de nanopartículas não são detectadas as mudanças observadas com a reticulação nas bandas referentes a NH e CH, do poliuretano, o que pode estar relacionado a diminuição das ligações de hidrogênio por causa da interação do grupo Si-O-Si, como descrito por SADEGHI *et al.*, 2011.

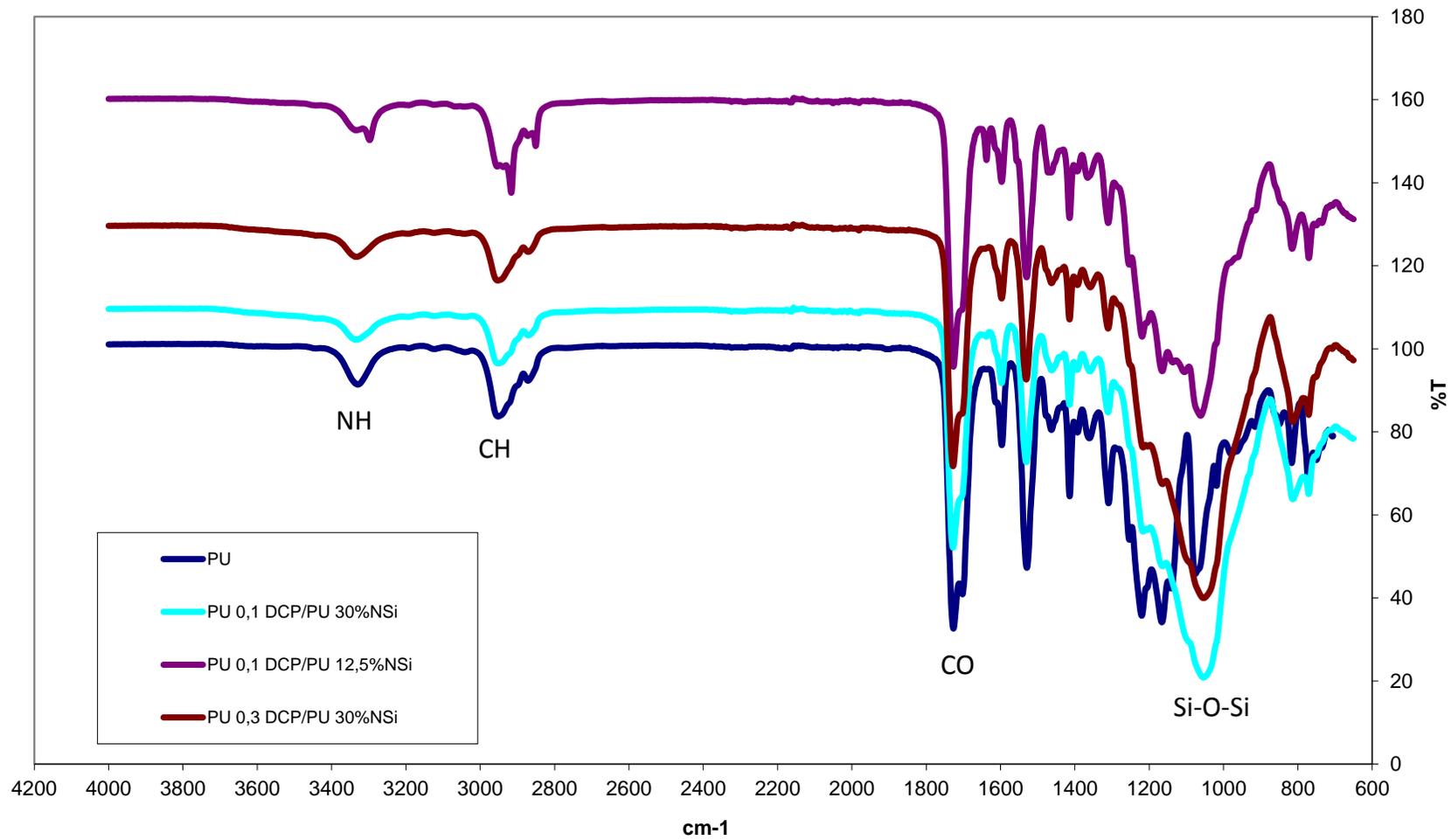


Figura 4.21 – Espectros FT-IR das amostras de membranas reticuladas com DCP e com incorporação de NSi.

4.3.5 Ensaio de sorção

Novamente, os testes de sorção foram realizados com as amostras das membranas colocando-as imersas em butanol e lactato de butila puros. A massa das amostras foi determinada antes e depois da imersão, e o ensaio foi conduzido na temperatura ambiente (23°C) e a 60°C. A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.14 – Ensaio de sorção nas membranas de PU/DCP/NSi.

Temperatura (°C)	Butanol (%)		Lactato de Butila (%)	
	25	60	25	60
PU	17	30	80	141
0,1 DCP/PU 12,5% NSi	14	26	65	135
0,1 DCP/PU 30% NSi	12	25	49	125
0,3 DCP/PU 30% NSi	13	20	46	122

A análise dos resultados mostra claramente que, mesmo com a recitulação por DCP e adição de nanopartículas de sílica ainda há uma sorção preferencial para o éster nas membranas e que, através do preparo das membranas com matriz mista e reticulação, foi possível diminuir o inchamento em relação ao éster.

4.3.6 Ensaio de pervaporação

Para os ensaios de pervaporação selecionou-se a membrana modificada com 0,1 DCP/PU e com 12,5% m/m de NSi, cujos resultados que estão sintetizados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Ensaios de pervaporação com a membrana 0,1 DCP/PU e 1% NSi.

Lactato de butila na alimentação (% m/m)	Temperatura (°C)	Lactato de butila no permeado (%m/m)	Fluxo de permeado normalizado ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Seletividade	Seletividade evaporação
1,0	30	0,34	48	0,33	0,22
	60	0,64	218	0,63	0,30
	70	0,73	437	0,71	0,32
	80	0,72	783	0,70	0,33
	90	0,73	1209	0,71	0,35

O ensaio de pervaporação foi realizado com concentração do éster reduzida para minimizar o efeito do inchamento. Analisando a Tabela 4.15, observa-se que foi possível melhorar as propriedades de transporte da membrana através da reticulação por DCP e incorporação de nanopartículas de sílica, diminuindo o efeito da sorção e atingindo temperaturas mais elevadas nos ensaios. No entanto acima de 70°C não há ganho na seletividade, indicando que há um equilíbrio entre a maior facilidade para a difusão do éster através da membrana e o aumento da força motriz (pressão de vapor) para o álcool, pois como mostra a Figura 4.11, acima desta temperatura a diferença entre a pressão de vapor do éster e do álcool torna-se cada vez maior.

4.3.7 Ensaios de permeação de gases

As membranas de PU modificadas pela reação com DCP e com a presença de NSi foram avaliadas pela permeação de gases puros (CO_2 , N_2 e O_2) e os resultados são apresentados na Tabela 4.16. Novamente, compara-se os resultados experimentais com aqueles obtidos através do modelo de Maxwell, descrito no subitem 4.2.6.

Tabela 4.16 – Permeabilidade de gases puros nas membranas PU/DCP/NSi obtidas experimentalmente e estimadas pelo modelo de Maxwell.

	Modelo					Experimental				
	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade		Permeabilidade (Barrer)			Seletividade	
	CO ₂	O ₂	N ₂	α_{CO_2/N_2}	α_{O_2/N_2}	CO ₂	O ₂	N ₂	α_{CO_2/N_2}	α_{O_2/N_2}
PU	-	-	-	-	-	31,3	2,02	0,82	38,2	2,5
0,1 DCP/PU	-	-	-	-	-	44,4	3,6	0,5	83,8	6,8
0,3 DCP/PU	-	-	-	-	-	15,5	1,4	0,3	48,4	4,3
12,5 % NSi	28,4	1,83	0,74	38,4	2,5	55,2	4,47	1,13	48,8	4,0
30% NSi	24,0	1,55	0,63	38,1	2,5	26,8	2,63	0,99	27,1	2,7
0,1 DCP/PU 12,5% NSi	40,3	3,3	0,5	80,6	6,6	38,3	3,4	0,9	42	3,7
0,1 DCP/PU 30% NSi	34,0	2,8	0,4	85,0	7,0	27,0	2,7	0,6	47,4	4,8
0,3 DCP/PU 30% NSi	11,9	1,1	0,2	59,5	5,5	25,8	2,4	0,9	28,4	2,7

Assim como ocorreu para as membranas com 12,5% NSi a permeabilidade do CO₂ aumenta, entretanto há uma redução para posterior aumento na concentração das nanopartículas. Cabe ressaltar que para a membrana reticulada com DCP e com 12,5% NSi a permeabilidade dos gases foi inferior a observada apenas nanopartículas de sílica. Isto pode ser explicado pelo fato de que a reticulação reduz a mobilidade segmental e minimiza o efeito promovido pela incorporação das nanopartículas.

5 Conclusões e Sugestões

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

A síntese e a caracterização das membranas de poliuretano modificadas pela reticulação com peróxido de dicumila e a incorporação de nanopartículas de sílica foi investigada neste trabalho. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Através da reticulação do poliuretano foi possível melhorar suas propriedades de transporte, sendo que para o processo de permeação de gases na razão 0,1 DCP/PU aumentou-se tanto a permeabilidade como a seletividade (CO_2/N_2), mostrando-se promissoras para a separação de gases;
- A reticulação também pode ser comprovada devido ao aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) para as membranas que foram reticuladas com DCP em relação ao PU puro;
- Obteve-se uma boa dispersão nas membranas preparadas com a incorporação das nanopartículas de sílica, sendo elas caracterizadas como membranas densas e podendo ser utilizadas para a separação de gases;
- Pode-se afirmar que também ocorreu a reticulação com as membranas preparadas com peróxido de dicumila e nanopartículas de sílica;
- Comparando-se as membranas reticuladas e com nanopartículas de sílica com as membranas sem reticulação, pode-se afirmar que a reticulação

serviu para diminuir os vazios que ocorrem entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas diminuindo a permeabilidade dos gases;

- Também foi possível melhorar a seletividade das membranas reticuladas e com nanopartículas de sílica para o processo de pervaporação do lactato de butila e butanol;
- As membranas preparadas mostraram-se promissoras para a separação de gases.

5.2 Sugestões

Algumas sugestões para trabalho futuros são apresentadas a seguir:

- Devido a grande variedade da família dos poliuretanos, outros PU promissores poderiam ser selecionados e para investigar o efeito da reticulação nas suas propriedades e nos processos de PV e PG;
- Para a investigação e elucidação do mecanismo de reticulação poderiam ser realizadas análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
- As membranas preparadas poderiam ser preparadas sobre um suporte poroso (membranas compostas) melhorando-se a resistência mecânica e o fluxo de permeado e mantendo-se a seletividade;
- Preparo de membranas do tipo fibra-oca para aumentar a densidade de empacotamento dos módulo e futuras aplicações industriais;
- Investigar o uso destas membranas para outros tipos de separação de gases (CH_4/N_2 , por exemplo) e por pervaporação, outras misturas orgânicas, como benzeno/hexano.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGIRRE,I., GÜEMEZ,M.B., VAN VEEN, H.M., MOTELICA,A., VENDE,J.F., ARIAS, P.L., “Acetalization reaction of ethanol with butyraldehyde coupled with pervaporation. Semi-batch pervaporation studies and resistance of hybsi® membranes to catalyst impacts” *Journal of Membrane Science*, v. 371, pp. 179-188, 2011.
- AHN, J., CHUNG, W., PINNAU, I., SONG, J., DU, N., ROBERTSON, G.P., GUIVER, M.D. “Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1)” *Journal of Membrane Science*, v.346, pp. 280-287, 2010.
- AKRAM, D., SHARMIN, E., AHMAD, S. “Synthesis, characterization and corrosion protective properties of boron-modified polyurethane from natural polyol” *Progress in Organic Coatings*, v. 63,pp. 25-32, 2008.
- ALVES, P., COELHO, J.F.J., HAACK, J., ROTA, A., BRUININK, A., GIL, M.H. “Surface modification and characterization of thermoplastic polyurethane” *European polymer Journal*, v. 45, pp. 1412-1419, 2009.
- BAKER, R. W. “Future Directions of Membrane Gas Separation Technology” *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 1393-1411, 2002.
- BAKER, R. W., *Membrane Technology and Application*. 2nd edition. The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- BAKER, R.W. “Research needs in the membrane separation industry: Looking back, looking forward” *Journal of Membrane Science*. v.362, pp. 134-136, 2010.
- BAKER, R. W., WIJMANS, J. G. , *Journal of membrane Science*. v.107, pp. 1–21, 1995.
- BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G. “A review/state of the art” *Ind. Eng. Chem. Res.*,v.48, pp. 4638-4663, 2009.

- BRAGA Jr., W. B., 2011 “*Desenvolvimento de membranas para recuperação de hidrocarbonetos voláteis*” Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- BENGTSSON, E., TRAGARDH, G., HALLSTROM, B., “Concentration polarization during the enrichment of aroma compounds from a water solution by pervaporation” *Journal of Food Engineering*, v. 19 , pp.399-407, 1993.
- BENEDICT , D. J., PARULEKAR, S. J., TSAI, S. P. “Pervaporation-assisted esterification of lactic and succinic acids with downstream ester recovery” *Journal of Membrane Science*, v. 281, pp. 435–445, 2006.
- BORGES, C. P., 1993, “*Fibras Ocas Compostas para Remoção de Poluentes Orgânicos de Soluções Aquosas pelo Processo de Pervaporação*” - Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- BOWEN, T.C., NOBLE, R. D., FALCONER, J.L.” Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes”, *Journal Membrane Science*, v. 245, pp. 1–33, 2004.
- CANEVAROLO JR, S. V., Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos parte 1 – o amortecimento ($\tan \delta$) ABPol – Maio, 1991.
- CONG, H., RADOSZ, M., TOWLER, B.F., SHEN, Y. “Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas permeation” *Separation and Purification Technology* v. 55, pp. 281-291, 2007.
- DELGADO, P., SANZ, M. T., BELTRAN, S., “Isobaric vapor–liquid equilibria for the quaternary reactive system: Ethanol +water + ethyl lactate + lactic acid at 101.33 kPa” *Fluid phase equilibria*, v.255, pp. 17-23, 2007.
- DUARTE, L. T., 2003 “*Separação da Mistura Propeno/Propano Utilizando Membranas com Transportadores Metálicos*” – Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

- DUTTA, B. K., SIKDAR, S. K., “Separation of azeotropic organic liquid mixtures by pervaporation”, *AIChE J.*, v. 37, pp. 581, 1991. In: SHAO, P., HUANG, R. Y. M., “Review Polymeric membrane pervaporation” *Journal of Membrane Science* , v. 287, pp. 162–179, 2007.
- ENNEKING, L., HEINTZ, A., LICHTENTHALER, R. N., “Sorption equilibria of the ternary mixture benzene/cyclohexene/cyclohexane in polyurethane- and PEBA-membrane polymers” *Journal of Membrane Science*, v. 115, pp. 161-170, 1996.
- FENG , X.; HUANG, Y. M., “Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review”, *Industrial and Engineering of Chemistry Research*, v. 36, pp. 1048-1066, 1997.
- FENG, X., HUANG, R. Y. M., “Studies of a membrane reactor: esterification facilitated by pervaporation”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 4673-4679, 1996.
- FENG, X., HUANG, R. Y. M., “Concentration polarization in pervaporation separation processes” *Journal of Membrane Science*, v. 92, pp. 201-208, 1994.
- FETTES, E.M., 1964, *Chemical reactions of polymers*. 1st ed. New York, John Wiley & Sons.
- FIGUEREDO, K. C. S., 2004, “*Estudo da Esterificação Catalítica de Ácidos Orgânicos assistida por Pervaporação*” – Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- FLEMING, H.L. “Membrane pervaporation: separation of organic/aqueous mixtures” *Sep. Sci. Technol.*, v. 36, pp. 463–475, 1988.
- FOUAD, E. A., FENG, X., “Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization” *Journal of Membrane Science*, v. 323, pp. 428-435, 2008.
- GEORGE, S.C.; THOMAS, S. “Transport Phenomena Through Polymeric Systems”, *Progress in Polymer Science*, v. 26, pp 985-1017, 2001.

- GHOSAL, K., FREEMAN, B. D. "Gas separation using polymeric membranes: An overview". *Polymer for Advanced Technologies*, v. 5, pp. 673-697, 1994.
- GUO, M., DU, R., XIE, X., LI, J., ZHONG, Y., FU, Q., "The effect of fluorinated side chain attached on hard segment on the phase separation and surface topography of polyurethanes" *Polymer*, v. 45, pp. 1647-1657, 2004.
- GUO, W. F., CHUNG, T., MATSUURA, T., "Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separations factor vs. selectivity" *Journal of Membrane Science*, v. 245, pp. 199-210, 2004.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R, Processos de Separação por Membranas, Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Editora E- papers, 2006.
- HARAYA, K., SHINDO, Y., HAKUTA, T., YOSHITOME, H., "Separation of H₂-CO mixtures with porous glass membranes in the intermediate", *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 19, pp. 186, 1986.
- HASHEMIFARD, S.A., ISMAIL, A.F., MATSUURA, T. "A new theoretical gas permeability model using resistance modeling for mixed matrix membrane systems" *Journal of Membrane Science*, v. 350, pp. 259-268, 2010.
- HIGUCHI, A., AGATSUMA, T., UEMIYA, S., KOJIMA, T., MIZOGUCHI, K., PINNAU, I., NAGAI, K., FREEMAN, B.D. "Preparation and gas permeation of immobilized fullerene membranes, *Journal of Applied Polymers*, v. 7, pp. 529-537, 2000.
- HONG, H., CHEN, L., ZHANG, Q., HE, F., "The structure and pervaporation properties for acetic acid/water of polydimethylsiloxane composite membranes" *Materials & Design*, v. 34, pp. 732-738, 2012.
- HO, W.S.W., SIRKAR, K.K., 1992 "Membrane Handbook" New York, Van Nostrand Reinhold.

HSIEH, K. H.; TSAI, C. C.; CHANG, D. M. "Vapor and Gas Permeability of Polyurethane Membranes. Part II. Effect of Functional Group", *Journal of Membrane Science*, v. 56, pp. 279-287, 1991.

HUANG, R.Y.M., LIN, V.J.C. "Separation of mixtures by using polymer membranes. I. Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, v.12, pp. 2615, 1968.

HUANG, Y., ZHANG, P., FU, J., ZHOU, Y., HUANG, X., TANG, X. "Pervaporation of ethanol aqueous solution by polydimethylsiloxane/polyphosphazene nanotube nanocomposite membranes" *Journal of Membrane Science*, v. 339, pp. 85-92, 2009.

<http://www.basf.com.br>

<http://www.bccresearch.com/report/MST041C.html>

JONQUIERES, A., CLEMENT, R., LOCHON, P., NEEL, J., DRESCH, M., CHRETIEN, B., "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in western countries", *Journal of Membrane Science*, v.206, pp. 87-117, 2002.

KARLSON, H.O.E., TRANGARDH, G. "Aroma compound recovery with PV-feed flow effects—An experimental and theoretical study on concentration polarization in PV", *Journal of Membrane Science*, v. 81, pp. 163-171, 1993.

KORKMAZ, S., SALT, Y., HASANOGLU, A., OZKAN, S., SALT, I., DINCER, S. "Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane" *Applied Catalyses A: General*, v. 366, pp. 102-107, 2009.

KOROS, W. J., MOADDEB, M. "Gas Barreir Polymers". In: *Polimeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications*. Boca Raton, CRC Press, 1996.

- KOROS, W. J., HELLUMS, M. W. "Transport Properties". In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, supplement volum. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- KREITER, R., WOLFS, D.P., ENGELEN, C.W.R., VEEN, H.M.V., VENTE, J.F. "High-temperature pervaporation performance of ceramic-supported polyimide membranes in the dehydration of alcohols" *Journal of Membrane Science*, v. 319, pp. 126-132, 2008.
- KRICHELDORF, H.R., NUYKEN, O., SWIFT, G, 2005. *Handbook of Polymer Synthesis*. 2nd edition. New York, Marcel Dekker.
- LI, H., FREEMAN, B.D., EKINER, O.M."Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers" *Journal of Membrane Science*, v.369, pp. 49-58, 2011.
- LIPNIZKI, F., FIELD, R. W., TEN, P. K., "Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics", *Journal of Membrane Science*, v. 153, pp. 183-210, 1999.
- LIU, Q., JIA, P., CHEN, H., "Study on catalytic membranes of H3PW12O40 entrapped in PVA", *Journal of Membrane Science*, v.159, pp. 233- 241, 1999.
- LUE, S.J.; LIAW, T., "Separation of Xylene Mixtures Using Polyurethane- Zeolite Composite Membranes." *Desalination*, v. 193, pp. 137-143, 2006.
- MAITY,M., KHATUA,B.B., DAS, C.K. "Effect of processing on the thermal stability of the blends on polyurethane: part III" *Polymer Degradation and Stability*, v.70, pp. 263-267, 2000.
- MAITY,M., KHATUA,B.B., DAS, C.K. "Effect of processing on the thermal stability of the blends on polyurethane: part IV" *Polymer Degradation and Stability*, v.72, pp. 499-503, 2001.
- MA, J., ZHANG,M., WU,H., YIN,X., CHEN,J., JIANG, Z. "Mussel-inspired fabrication of structurally stable chitosan/polyacrylonitrile composite membrane for

- pervaporation dehydration” *Journal of Membrane Science*, v. 348, pp. 150-159, 2010.
- MATTEUCCI, S., KUSUMA, V.A., WINNEA, S., FREEMAN, B.D. “Gas permeability, solubility and diffusivity in 1,2-polybutadiene containing brookite nanoparticles” *Polymer* v.49, pp. 757-773, 2008
- MERKEL, T.C., FREEMAN, B.D., SPONTAK, R.J., HE, Z., PINNAU, I., MEAKIN, P., HILL, A.J. “Ultrapervaporation, reverse-selective nanocomposite membranes” *Science*, v. 296, 2002.
- MISHRA, A. K., CHATTOPADHYAY, D. K., SREEDHAR, B., RAJU, K.V.S.N. “FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings” *Progress in Organic Coatings*, v. 55, pp. 231-243, 2006.
- MOREIRA, F. M., 2008, *Membranas Tipo Fibras Ocas de Carbono a partir da Pirólise de Fibras Poliméricas de PEI/PVP para Separação de Gases em Escala Molecular e Altas Temperaturas* – Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- NEEL, J. “Pervaporation: fundamentals and practice” *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, v. 70, pp. 327–339, 1993.
- NEEL, J., in: R.Y.M. Huang (Ed.), *Introduction to Pervaporation, Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- PATTANAYAK, A., JANA, S.C. “Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties” *Polymer* v. 46, pp. 5183-5193, 2005.
- PEREIRA, C.C., 1995, *Transferência de Massa na Remoção de Contaminantes Orgânicos da Água por Pervaporação* – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PESSOA, L. T. G., 1983, “*Membranas de Poliuretano para o Fracionamento de Misturas de Etanol e Água por Pervaporação*” - Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

- PEÑA-TEJEDOR, S., MURGA, R., SANZ, M. T., BELTRAN, S. “Vapor–liquid equilibria and excess volumes of the binary systems ethanol + ethyl lactate, isopropanol + isopropyl lactate and n-butanol + n-butyl lactate at 101.325 kPa” *Fluid Phase Equilibria*, v. 230, pp. 197-203, 2005.
- POLLO, L.D., 2008, *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos Para a Separação da Mistura Propeno/Propano* – Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PSAUME, R., APTEL, P., AURELLA, Y., MORA, J. C., BERSILLON, J. L., “Pervaporation: importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from wáter”, *Journal of Membrane Science*, v. 36, 1988.
- RAMOS, V.D., COSTA, H.M., PEREIRA, A.O., ROCHA, M. C.G., GOMES, I.S. “Study of low concentrations of dicumyl peroxide on the molecular structure modification of LLDPE by reactive extrusión” *Polymer Testing*, v.23, pp. 949-955, 2004.
- RIBEIRO Jr., C. P., 2005 “*Concentração de Sucos de Frutas Usando a Evaporação por Contato Direto com Recuperação dos Aromas por Permeação em Fase Vapor*” - Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- ROBESON, L.M. “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 62, pp. 165, 1991.
- ROBESON, L.M. “The upper bond revisited”, *Journal of Membrane Science*, v. 320, pp. 390-400, 2008.
- ROGERS, 1968, In: VILANI, C., 2006 “*Modificação superficial por plasma de rádio-frequencia de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE*” - Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- RUEDA-LARRAZ, L., D'ARLAS, B.F., TERCJAK, A., RIBES, A., MONDRAGON, I., ECEIZA, A. “Synthesis and microstructure-mechanical property relationships os segmented polyurethanes based on a PCL-PTHF-PCL block copolymer as soft segment” *European Polymer Journal*, v.45, pp. 2096-2109, 2009

- SADEGHI, M., SEMSARZADEH, M.A., BARIKANI, M., CHENAR, M.P. “Gas separation properties of polyether-based polyurethane-silica nanocomposite membranes” *Journal of Membrane Science*, v.376, pp. 188-195, 2011.
- SADEGHI, M., SEMSARZADEH, M.A., BARIKANI, M., GHALEI, B. “The effect of urethane and urea content on the gas permeation properties of poly(urethane-urea) membranes” *Journal of Membrane Science*, v.354, pp. 40-47, 2010.
- SANDER, U., SOUKUP, P. “Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration”, *Journal of Membrane Science*, v. 36, pp. 463–475, 1998.
- SHAO, P., HUANG, R. Y. M., “Review Polymeric membrane pervaporation” *Journal of Membrane Science*, v. 287, pp. 162–179, 2007.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. “Spectrometric identification of organic compounds” John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, New York, 1967.
- SMITHA, B., SUHANYA, D., SRIDHAR,S., RAMAKRISHNA, M., “Separation of Organic-Organic Mixtures by Pervaporation-Review.” *Journal of Membrane Science*, v. 241, pp. 1-21, 2004.
- SU, C., LIN, C., LIN, C., LIN, C. “Polymerization-like grafting of thermoplastic polyurethane by microwave plasma treatment” *Surface & Coatings Technology*, v.200, pp.3380-3384, 2006.
- SUKITPANEENIT, P., CHUNG,T., JIANG, L. Y. “Modified pore-flow model for pervaporation mass transport in PVDF hollow fiber membranes for ethanol–water separation” *Journal of Membrane Science*, v. 362, pp. 393-406, 2010.
- SUNITA, K., SATYANARAYANA, S.V., SRIDHAR, S.”Phosphorylated chitosan membranes for the separation of ethanol-water mixtures by pervaporation” *Carbohydrate Polymers*, v. 87, pp. 1569-1574, 2012.
- URGUN-DEMIRTAS, M., SINGH, D., PAGILLA, K. “Laboratory investigation of biodegradability of a polyurethane foam under anaerobic conditions”*Polymer Degradation and Stability*, v. 92, pp. 1599-1610, 2007

- TAIHARA, N.; UMEO, N.; KAWABATA, T.; TANAKA, K., “Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Poly(ether imide) segmented Copolymer Membranes” *Journal of Membrane Science*, v. 104, pp. 181-192, 1995.
- TANAKA,S., YASUDA,T., KATAYAMA, Y., MIYAKE, Y. “Pervaporation dehydration performance of microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde polymer” *Journal of Membrane Science*, v. 379, pp. 52-59, 2011.
- TANAKA,S., CHAO, Y., ARAKI, S., MIYAKE, Y. “Pervaporation characteristics of pore-filling PDMS/PMHS membranes for recovery of ethylacetate from aqueous solution” *Journal of Membrane Science*, v. 348, pp. 383-388, 2010.
- TRIPATHI,B.P., KUMAR,M., SAXENA,A., SHAHI, V.K. “Bifunctionalized organic–inorganic charged nanocomposite membrane for pervaporation dehydration of ethanol” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 346, pp.54-60, 2010.
- VANE, L.M., NAMBOODIRI,V.V., MEIER, R.G. “Factors affecting alcohol–water pervaporation performance of hydrophobic zeolite–silicone rubber mixed matrix membranes” *Journal of Membrane Science*, v. 364, pp. 102-110, 2010.
- VILANI, C., 2006 “*Modificação superficial por plasma de rádio-frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE*”- Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ,Rio de Janeiro, Brasil.
- VILAR, W. D., 1999, “Química e Tecnologia dos Poliuretanos” 2a edição, Vila Consultoria, Rio de Janeiro.
- VILLALUENGA, J.P.G, MOHAMMADI, A.T., “A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes”, *Journal Membrane Science* , v. 169, pp. 159–174, 2000.
- VILLEGAS,M., VIDAURRE, E.F.C., HABERT,A.C., GOTTIFREDI, J.C. “Sorption and pervaporation with poly(3-hydroxybutyrate) membranes: methanol/methyl tert-butyl ether mixtures” *Journal of Membrane Science*, v. 367, pp. 103-109, 2011.

- YAHAYA, G.O. "Separation of volatile organic compounds (BTEX) from aqueous solutions by a composite organophilic hollow fiber membrane-based pervaporation process" *Journal of Membrane Science*, v. 319, pp. 82-90, 2008.
- YI, S., SU, Y., WAN, Y. "Preparation and characterization of vinyltriethoxysilane (VTES) modified silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membrane and its application in ethanol separation from dilute aqueous solution" *Journal of Membrane Science*, v. 360, pp. 341-351, 2010.
- WALLACE, D.W., WILLIAMS, J., STAUDT-BICKEL, C., KOROS, W.J. "Characterization of crosslinked hollow fiber membranes" *Polymer*, v. 47, pp. 1207-1216, 2006.
- WANG, X., LUO, X., WANG, X. "Study on blends of thermoplastic polyurethane and aliphatic polyester: morphology, rheology, and properties as moisture vapor permeable films" *Polymer Testing* v. 24, pp. 18-24, 2005.
- WANG, Y., GRUENDER, M., CHUNG, T.S. "Pervaporation dehydration of ethylene glycol through polybenzimidazole (PBI)-based membranes. 1. Membrane fabrication" *Journal of Membrane Science*, v. 363, pp. 149-159, 2010.
- WOLINSKA-GRABCZYK, A., "Optimisation of Transport Properties of Polyurethane-Based Pervaporation Membranes by a Polymer Molecular Structure Design" *Macromol. Symp.*, v. 188, pp. 117-130, 2002.
- ZHANG, J., HU, C. P. "Synthesis, characterization and mechanical properties of polyester-based aliphatic polyurethane elastomers containing hyperbranched polyester segments" *European Polymer Journal*, v. 44, pp. 3708-3714, 2008.
- ZHU, T., LIN, Y., LUO, Y., HU, X., LIN, W., YU, P., HUANG, C., "Preparation and characterization of TiO₂-regenerated cellulose inorganic-polymer hybrid membranes for dehydration of caprolactam" *Carbohydrate Polymers*, v. 87, pp. 901-909, 2012.

ZHU,Y., XIA,S., LIU,G., JIN, W. “Preparation of ceramic-supported poly(vinyl alcohol)–chitosan composite membranes and their applications in pervaporation dehydration of organic/water mixtures” *Journal of Membrane Science*, v. 349, pp. 341-348, 2010.