



COPPE/UFRJ

**MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS DENSAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ E H₂S
DO GÁS NATURAL**

Allan Luppi Peisino

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Rio de Janeiro

Abril de 2009

MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS DENSAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ E H₂S
DO GÁS NATURAL

Allan Luppi Peisino

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

Aprovada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Prof.^a Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Luiz Antonio Pessan, Ph.D.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2009

Peisino, Allan Luppi

Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural/ Allan Luppi Peisino. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

IX, 111 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 105-109.

1. Remoção de CO₂ e H₂S. 2. Poliuretano. 3. Permeação de gás. 4. Fibra oca. I. Borges, Cristiano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e toda arte."

Albert Einstein

Agradecimentos

Aos meus pais, que deram todo incentivo e apoio, para que pudesse cumprir mais essa etapa da minha vida.

Aos meus orientadores Cristiano Borges e Cláudio Habert, pela excelente orientação, atenção e competência dedicados ao desenvolver desse trabalho.

À Cristina por sua competência e organização no laboratório, relevantes para a execução do trabalho

Ao grande Roberto Bob pela dedicação, disponibilidade e paciência a resolver os problemas que surgem.

À pretinha Mariana, sempre sorridente e prestativa.

Aos meus amigos Fred, Luzia, Rafael, Walter, Felipe, Gabriela, Carol, Liliane, Sandro. Por todos os momentos de alegria e festas diversas. É bom tê-los presente em minha vida.

À todos do PAM, que tornaram esse laboratório um ótimo ambiente de trabalho. Valeu por esse tempo de convivência.

Aos professores do PEQ, por terem indicado o caminho do meu trabalho.

À CAPES/CNPq pelo auxílio financeiro.

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

MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS DENSAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ E H₂S DO GÁS NATURAL

Allan Luppi Peisino

Abril/2009

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Programa: Engenharia Química

Nos últimos anos, o mercado de Gás natural (GN) apresentou um expressivo desenvolvimento aumentando sua participação no mercado energético nacional. O GN consiste numa mistura de hidrocarbonetos gasosos, cujo componente preponderante é o metano. Apresenta também, contaminantes como CO₂, H₂S, N₂ e água que podem causar problemas durante a produção, transporte e utilização do GN comercial. Sob esse contexto, processos com membranas mostram-se como alternativas viáveis para a remoção desses contaminantes.

Em razão disso, o objetivo geral do trabalho é a produção de membranas anisotrópicas compostas de PU através do processamento simultâneo de duas soluções poliméricas para remoção de gases ácidos do gás natural.

Membranas em forma de fibras ocas compostas de PU suportadas por poliétersulfona (PES) foram produzidas, em uma única etapa, empregando a técnica de inversão de fases por imersão-precipitação, apresentando seletividades ideais de 30 a 44 em relação ao CO₂. Mistura de gases contendo aproximadamente 89% de CH₄, 10% de CO₂ e 1% de H₂S também foi avaliado em permeação através de fibras ocas compostas, apresentando seletividade H₂S/CH₄ em torno de 5,5. Os resultados obtidos permitiram adquirir maior conhecimento científico na compreensão de fenômenos envolvidos na formação de membranas e no processo de fiação e suas influências na permeação gasosa.

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

ANISOTROPIC DENSE MEMBRANES FOR THE REMOVAL OF CO₂ AND H₂S
FROM NATURAL GÁS

Allan Luppi Peisino

April/2009

Advisors: Cristiano Piacsek Borges
Alberto Cláudio Habert

Department: Chemical Engineering

In recent years, the market for natural gas (GN) had a significant development by increasing their participation in the national energy market. The natural gás is a mixture of gaseous hydrocarbons, whose dominant component is methane. It also, contaminants such as CO₂, H₂S, N₂ and water that can cause problems during production, transportation and commercial use of GN. In this context, processes with membranes show themselves as viable alternatives to remove these contaminants.

Because of this, the general objective of this work is the production of anisotropic membranes made of PU through the simultaneous processing of two polymer solutions for removal of acid gases from natural gas.

Hollow fibers membranes made of PU supported by polyestersulfone (PES) were produced in a single step, employing the technique of phase inversion by immersion-precipitation, presenting ideal selectivity from 30 to 44 in relation to CO₂. Gas mixture containing approximately 89% of CH₄, 10% CO₂ and 1% of H₂S was also assessed by permeation through hollow fiber membranes, showing selectivity H₂S/CH₄ around 5.5. The results led to acquire more knowledge in the understanding of phenomena involved in the formation of membranes and in the process of spinning and its influence on gas permeation.

Índice

1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura.....	7
2.1. Processos de Separação por Membranas	7
2.2. Permeação de Gases Através de Membranas.....	11
2.2.1. Sorção em polímeros	13
2.2.2. Difusão em polímeros.....	14
2.2.3. Permeabilidade e Seletividade das Membranas	15
2.2.4. Fatores que afetam a permeação de Gases.....	19
2.2.4.1. Composição e pressão da alimentação.....	19
2.2.4.2. Temperatura.....	20
2.2.4.3. Estrutura química da matriz polimérica	21
2.3. Preparação de Membranas Poliméricas	21
2.3.1. Preparo de membranas por inversão de fases	22
2.3.1.1. Membranas planas	25
2.3.1.2. Membranas do tipo fibra oca.....	25
2.3.2. Equilíbrio de fases e mecanismo de separação líquido-líquido	28
2.4. Formação da membrana por inversão de fase.....	31
2.4.1. Efeitos Viscosos	32
2.4.2. Variáveis do sistema ternário	33
2.4.2.1. Interação solvente e não-solvente.....	33
2.4.2.2. Interação polímero e solvente.....	33
2.4.2.3. Interação polímero e não-solvente.....	33
2.4.2.4. Aditivos – Sistemas Quaternários.....	34
2.4.3. Transferência de massa	35
2.4.4. Formação de macroporos.....	38
2.4.5. Membranas para separação de gases	39
2.4.6. Preparo de membranas na forma de fibras ocas por inversão de fases.....	43
3. Materiais e Métodos.....	49
3.1. Obtenção de membranas planas	49
3.1.1. Preparo das soluções poliméricas.....	49
3.1.2. Membranas planas densas integrais.....	51
3.1.3. Membranas planas anisotrópicas compostas.....	51
3.2. Obtenção de membranas de fibra oca.....	53

3.2.1. Membranas na forma de fibras ocas compostas por extrusão tripla.....	53
3.2.2. Membranas na forma de fibras ocas compostas por recobrimento	56
3.2.3. Membranas na forma de fibras ocas integrais	57
3.3. Confeção do módulo de permeação.....	58
3.4. Caracterização das membranas	59
3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura	59
3.4.2. Permeação de N ₂ e CO ₂	59
3.4.3. Permeação de mistura de gases	62
3.4.4. Análise por cromatografia a gás	64
4. Resultados obtidos e discussão.....	65
4.1. Membranas planas densas.....	65
4.2. Membranas planas de dupla camada	66
4.2.1. Membranas planas produzidas com NMP na solução da pele	67
4.2.2. Membranas planas produzidas com THF na solução da pele	72
4.2.3. Medidas de Permeabilidade	75
4.3. Fibras Ocas	77
4.3.1. Fibras ocas de dupla camada.....	77
4.3.1.1. Efeito da distância extrusora-banho de precipitação (DEB)	79
4.3.1.2. Efeito da composição do líquido interno	82
4.3.1.3. Efeito da saturação do ambiente	84
4.3.2. Fibras ocas anisotrópicas integrais	87
4.3.2.1. Efeito da vazão mássica da solução polimérica.....	87
4.3.2.1. Efeito da composição do líquido interno	90
4.3.3. Medidas de permeabilidade.....	94
4.3.4. Fibras ocas compostas por recobrimento.....	96
4.4. Módulo de Permeação	97
5. Conclusões e Sugestões.....	101
6. Referências bibliográficas.....	105
Anexo: Curvas de Calibração.....	110

1. Introdução

Registros antigos mostram que a descoberta do gás natural ocorreu no Irã entre 6000 e 2000 AC e que, na Pérsia, utilizavam o combustível para manter aceso o "fogo eterno", símbolo de adoração de uma das seitas locais. O gás natural já era conhecido na China desde 900 AC, mas foi em 211 AC que o país começou a extrair a matéria-prima com o objetivo de secar pedras de sal. Utilizavam varas de bambu para retirar o GN de poços com profundidade aproximada de 1000 metros (FIESC).

Na Europa, o gás natural só foi descoberto em 1659, não despertando interesse por causa da grande aceitação do gás resultante do carvão carbonizado (town gás). O gás natural, porém, passou a ser mais comumente usado na Europa no final do século XIX, com a invenção do queimador Bunsen, em 1885 e com a construção de um gasoduto à prova de vazamentos, em 1890. Porém as técnicas de construção de gasodutos eram incipientes, não havendo transporte de grandes volumes a longas distâncias. Entre 1927 e 1931, já existiam mais de 10 linhas de transmissão de grande porte nos Estados Unidos, sem alcance interestadual, sendo que ao final de 1930, os avanços da tecnologia já viabilizavam o transporte do gás para longos percursos (GASPIISA).

Os avanços na metalurgia, nas técnicas de soldagem e na construção de tubos, no pós-guerra, possibilitaram a implantação de milhares de quilômetros de gasodutos. Desde então, o gás natural passou a ser usado em grande escala por vários países, dentre os quais, Estados Unidos, Canadá e Japão, além da grande maioria dos países europeus. Devido às suas grandes vantagens econômicas e ambientais, passou a ocupar importante posição na matriz energética mundial.

Dentre suas vantagens, pode-se destacar:

Baixo impacto ambiental: é um combustível fóssil mais limpo e sua queima produz uma combustão limpa, melhorando a qualidade do ar, reduzindo sensivelmente a emissão de poluentes, pois substitui formas de energias poluidoras como o carvão, lenha e óleo combustível. Possui baixa concentração de contaminantes, portanto não exigindo

tratamento de gases de combustão. Contribui ainda, para a redução do desmatamento e a desertificação.

Facilidade de transporte e manuseio: contribui para a redução de trafego de caminhões que transportam outros tipos de combustíveis. Não requer estocagem, eliminando os riscos do armazenamento de combustíveis.

Vetor de atração de investimentos: a disponibilidade do gás atrai investimentos de novas empresas, gerando maior competitividade entre as indústrias, contribuindo para a geração de novos empregos na região. Diversifica a matriz energética aumentando a credibilidade da região ao garantir suprimento energético variado em fontes e sem risco de interrupção. Possui custo bastante competitivo em relação a outras alternativas de combustível.

Segurança: Por ser mais leve do que o ar, o gás se dissipa rapidamente pela atmosfera em caso de vazamento. Esta é a grande diferença em relação ao gás de cozinha (GLP) que, por ser mais pesado que o ar tende a se acumular junto ao ponto de vazamento, facilitando a formação de mistura explosiva.

Embora o gás natural seja altamente competitivo em relação a quase todos os combustíveis, é na indústria petroquímica que ele encontra sua mais nobre aplicação, pelo fato de ser um insumo altamente qualificado para uso como matéria prima tendo em vista a sua pureza e as suas características químicas, sendo utilizado na produção de uma série de compostos que propiciam a fabricação de bens duráveis de larga utilização na vida moderna (AMBIENTEBRASIL). Apresenta outras diversas aplicações, dentre elas, na indústria do petróleo, onde é usado na produção interna de energia e na equalização da pressão em poços de petróleo; no uso domiciliar, para aquecimento de água e climatização de ambientes e para a cocção de alimentos, em substituição ao GLP; no setor de transporte, em substituição dos combustíveis líquidos.

A utilização do gás natural no Brasil começou modestamente por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia. Após alguns anos, as bacias do Recôncavo, Sergipe e Alagoas destinavam-no, quase em sua totalidade, para a fabricação de insumos industriais e combustíveis para o Pólo Petroquímico de Camaçari. No período entre 1980 e 1995, com a descoberta da bacia de Campos, as reservas provadas quase quadruplicaram. A partir de 1999, com a entrada em operação do gasoduto Brasil-

Bolívia, e com as descobertas das bacias de Santos e do Espírito Santo, a participação do gás natural na matriz energética nacional superou os 10%.

Este crescimento está relacionado principalmente às descobertas decorrentes do esforço contínuo do país para diminuir o grau de dependência de importação de petróleo, garantindo crescimento das reservas provadas de gás natural a uma taxa média de 7,7% ao ano. A evolução das reservas de gás natural apresentou comportamento bem próximo ao do petróleo, devido principalmente à ocorrência de gás natural associado, onde é encontrado em rochas porosas no subsolo acompanhado de petróleo. Em 2007, as reservas comprovadas de gás natural ficaram em torno de 364,9 bilhões m³, um crescimento de 4,9% em relação a 2006 (ANP, 2008).

A produção de gás natural no Brasil, no período entre 1970 e 2007, teve crescimento de 7,7% ao ano, em média, tendo a sua produção, vários destinos finais ao consumo. Na Figura 1.1, estão apresentados os dados de produção e consumo de gás natural no período entre 2000 e 2008.

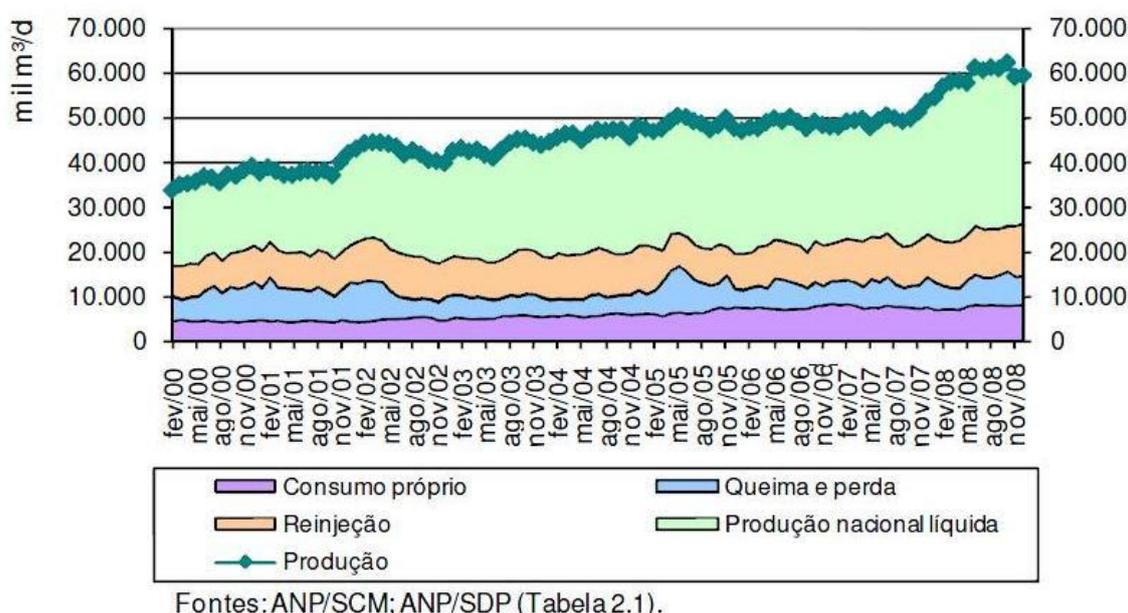


Figura 1.1 - Produção nacional de gás natural no período entre 2000 e 2008 (ANP, 2008)

A portaria nº 203 de 18 de outubro de 2000 estabelece a definição de gás natural como sendo todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições

atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gasíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros.

Apresenta-se como uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos leves, contendo predominantemente metano, etano, propano e outros componentes de maior peso molecular. É produzido a partir do processamento de gás extraído de reservatório e apresenta normalmente gases inertes, tais como nitrogênio e dióxido de carbono, bem como traços de outros constituintes. A etapa de processamento do gás natural permite reduzir concentrações de componentes potencialmente corrosivos como o sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, além de outros componentes como a água e hidrocarbonetos mais pesados, condensáveis quando do transporte e da distribuição do gás natural. Aliado a isso, as especificações do gás natural a ser comercializado no país devem atender à portaria nº 104 de 8 de julho de 2002, da Agência Nacional do Petróleo, ANP, a qual estabelece teores máximos de inertes ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) de 5% v/v e teores máximos de H_2S de 15 mg/m^3 .

A remoção de gases ácidos (CO_2 e H_2S) é necessária para aumentar o poder de queima do gás natural, diminuir o volume de gás transportado pelos gasodutos, reduzir a corrosão durante o transporte e distribuição, e para prevenir a poluição por SO_2 gerado na combustão (BHIDE *et al*, 1998).

Uma variedade de métodos de separação está sendo atualmente utilizada para remoção de gases ácidos do gás natural. Estes métodos incluem absorção de gás em solventes líquidos, adsorção em adsorventes sólidos e conversão química. Atualmente, processos de absorção de gás constituem por volta de 70% das técnicas usadas para tratamento do gás natural, porém apresentam varias limitações: alto gasto de energia, especialmente quando a alimentação do gás natural possui alta concentração de gases ácidos; alto custo de operação, quando baixas vazões de gás são tratadas; e dificultam a sua instalação em plataformas *offshore* devido ao peso e espaço ocupado pelos equipamentos.

Entretanto, processos de separação por membranas surgiram nessas últimas décadas como uma alternativa promissora em substituição a alternativas convencionais de separação e oferecem grandes vantagens para a remoção de gases ácidos do gás natural, incluindo alta eficiência energética, estrutura modular, o que facilita o aumento da escala de processo, flexibilidade em relação ao compromisso entre peso espaço

ocupado, o que é de grande importância para plataforma *offshore*, grande flexibilidade operacional e facilidade na gestão de cargas com composições e vazões variadas. Processos com membranas geralmente operam a temperatura ambiente, evitando assim as perdas energéticas associadas à troca de calor, sendo também processos ambientalmente seguros. (HAO *et al*, 2002, BHADE *et al*, 1998).

Nos processos atuais utilizados para a remoção de CO₂, membranas poliméricas de acetato de celulose são utilizadas, apresentando seletividade CO₂/CH₄ em torno de 15 em condições normais de operação. Estes valores são significativamente menores que os reportados para as seletividades calculadas a partir de medidas com gases puros, refletindo o efeito da plastificação da membrana devido à presença de CO₂ e hidrocarbonetos pesados. O desenvolvimento de membranas, com seletividade CO₂/CH₄ de 40 durante a operação do processo, em escala comercial, pode levar o processo de separação por membranas a uma posição muito competitiva em relação às outras tecnologias (BAKER, 2002).

Membranas poliméricas estão atualmente disponíveis para competir com outras tecnologias já implantadas e de grande uso para essas aplicações. Entretanto, para continuar com o crescimento desse mercado, é necessária a obtenção de membranas com alta seletividade e sem perda de produtividade (KOROS *et al*, 2000).

O presente trabalho se insere numa linha que vem sendo desenvolvida no Lab. de Processos com Membranas do PEQ/COPPE, na qual, tanto a fabricação de membranas seletivas quanto a sua aplicação à separação e purificação de misturas gasosas (como de hidrocarbonetos e a de O₂/N₂) têm sido investigados. Entre os trabalhos mais recentes, podem ser citadas as teses de DUARTE (2003), TRINDADE (2007), FIGUEIREDO (2008), POLLO (2008) e AMARAL (2009).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de membranas anisotrópicas densas com pele fina de PU para remoção de CO₂ e H₂S de gás natural. Pretende explorar a fabricação de membranas planas e de fibras ocas produzidas por extrusão de duas soluções poliméricas com a técnica de inversão de fases por imersão-precipitação. Visa, também, ampliar o conhecimento científico dos fenômenos envolvidos no processo de formação de membranas, bem como do processo de fiação, estudando a influência das variáveis de síntese sobre a morfologia e as propriedades de transporte.

Achou-se conveniente expor o conteúdo desta dissertação conforme descrito a seguir.

No capítulo 2 são apresentados os mecanismos de transporte e os parâmetros de caracterização das propriedades das membranas. São discutidos os conceitos básicos na formação de membranas por técnica de inversão de fases e os efeitos das variáveis termodinâmicas no equilíbrio de fases. Ainda é feita uma revisão bibliográfica sobre síntese de membranas e sua aplicação na permeação de gases.

No capítulo 3 são descritos os principais procedimentos experimentais realizados no desenvolvimento do trabalho, como na síntese de membranas planas e em forma de fibras ocas, na caracterização das membranas, bem como na construção e montagem do módulo de permeação e nos testes de permeabilidade de gases puros e mistura de gases.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões obtidos da caracterização das membranas planas e de fibras ocas, por microscopia eletrônica e permeação de gases, bem como os obtidos na permeação de mistura de gases no módulo de fibras ocas.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e sugestões para trabalhos futuros.

O capítulo 6 complementa o trabalho com a relação das principais referências bibliográficas consultadas.

2. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos e definições dos processos de separação por membranas (PSM), dando ênfase ao processo de permeação de gases e ao transporte de gases através de membranas densas bem como à formação de membrana polimérica pela técnica de inversão de fases por imersão precipitação.

2.1. Processos de Separação por Membranas

Nas últimas décadas, membranas e técnicas de separação por membranas têm se desenvolvido desde simples processos laboratoriais a importantes processos industriais com considerável impacto técnico e comercial. Hoje, membranas são largamente usadas para produção de água potável por osmose inversa, para limpeza de efluentes industriais e recuperação de constituintes de alto valor agregado por eletrodialise, para fracionar soluções da indústria alimentícia e farmacêutica por ultrafiltração, entre outras aplicações. Os processos de separação por membranas (PSM) utilizam diferentes modos de operação, empregam diversas forças motrizes para o transporte dos permeantes, com membranas apresentando morfologias variadas, entretanto, apresentam várias características em comum que os tornam atrativos. Em muitos casos, os PSM são mais rápidos, eficientes e econômicos quando comparados a processos convencionais de separação (MARK C. PORTER, 1990).

As membranas são definidas, em um sentido mais geral, como uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de várias espécies químicas de uma maneira bem específica (MARK C. PORTER, 1990). A fração da corrente de alimentação que permeia através da membrana é denominada de permeado e a fração retida, de concentrado (Figura 2.1).

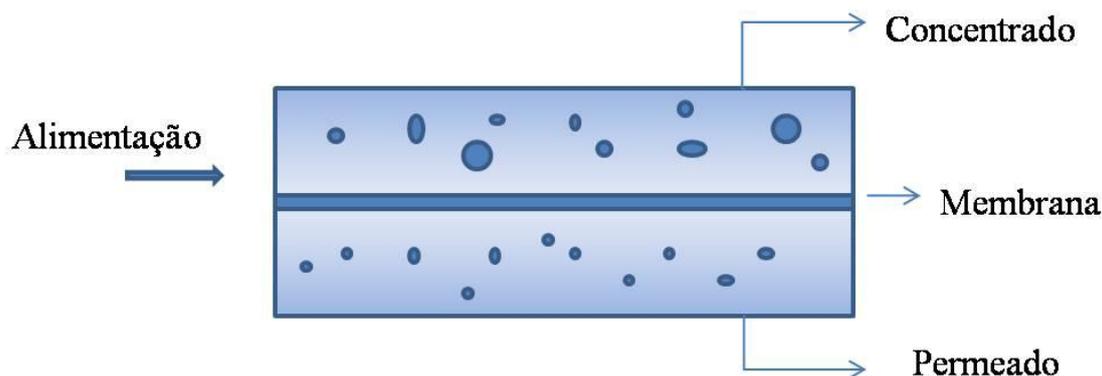


Figura 2.1 - Representação esquemática dos PSM

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade da indústria, e atingiram o *status* de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia (HABERT *et al*, 2006), que os permitem competir com as técnicas convencionais de separação, tais como:

Baixa demanda de energia: São processos energeticamente favoráveis, já que em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase.

Seletividade: A seletividade é uma característica intrínseca do material utilizado na membrana e o que caracteriza o grau de separação no processo.

Simplicidade de Operação e Escalonamento: Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente.

Os PSM podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo (Tabela 1). A técnica mais comercializada é a que utiliza o gradiente de pressão como força motriz. Dentro desta classificação estão a osmose inversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Os principais processos que utilizam como força motriz o gradiente de concentração, elétrico ou pressão parcial são, respectivamente, a diálise, eletrodialise e a pervaporação. A permeação de gases e vapores são processos que também utilizam o gradiente de pressão parcial e têm sido progressivamente aplicados na solução de problemas de separações industriais (SERGINA, 2005).

Tabela 2.1 - PSM, força motriz e aplicações (HABERT et al, 2006)

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	APLICAÇÕES
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 bar)	Retenção de microrganismos, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, tratamento de efluentes.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 bar)	Fracionamento e concentração de proteínas, recuperação de pigmentos e óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 bar)	Purificação de enzimas, bioreatores a membrana, recuperação de aminoácidos.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 bar)	Dessalinização de águas, concentração de sucos de frutas, tratamento de efluentes.
Diálise (D)	ΔC	Hemodiálise (rim artificial), recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔV	Concentrações de soluções salinas, desmineralização e purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	Pressão parcial $\Delta P_i \Rightarrow \Delta C_i$	Recuperação de hidrogênio, separação CO ₂ /CH ₄ , fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão parcial	Desidratação de álcoois, eliminação de compostos orgânico voláteis da água.
Permeação de vapor (VP)	Pressão parcial	Remoção de hidrocarbonetos pesados, recuperação de aromas desidratação de gases.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os PSM utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico, associado ou não com gradiente de potencial elétrico. Em geral, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos de gradiente de pressão e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT *et al*, 2006).

Parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte são normalmente empregados para se caracterizar membranas. Para membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura, são parâmetros importantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas e a espessura do filme polimérico são os parâmetros mais importantes.

Em relação à morfologia, as membranas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Membranas isotrópicas possuem estrutura unicamente densa ou porosa com poros de diâmetros regulares ao longo da espessura da membrana. As membranas anisotrópicas apresentam em sua camada superior poros muito menores que os encontrados no suporte ou mesmo uma camada densa, denominada de pele. Essas membranas anisotrópicas ainda podem ser classificadas em integrais, quando essas duas regiões são compostas pelo mesmo material, ou compostas quando um material diferente da matriz polimérica é usado para a formação da pele (Figura 2.2).

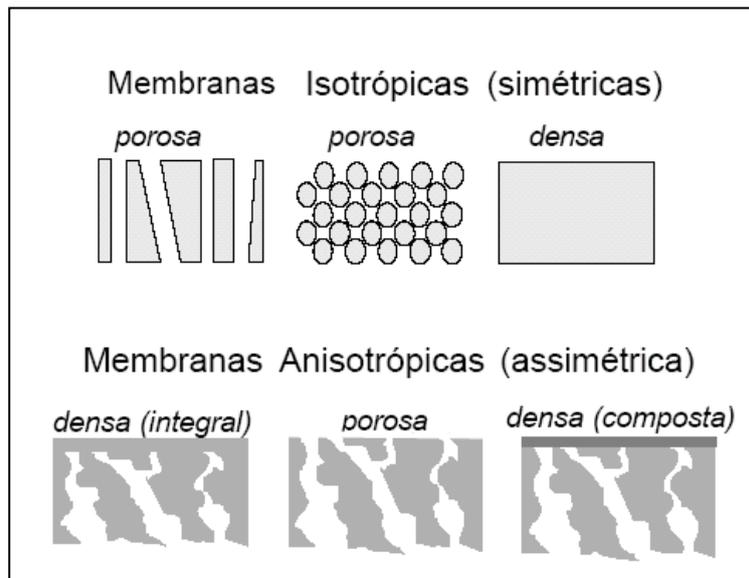


Figura 2.2 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membrana

As membranas ainda podem ser fabricadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Membranas cilíndricas ainda são divididas em tubular, capilar e de fibra oca. Para permeação de gás e vapores, as membranas mais utilizadas são de fibra oca, cuja principal vantagem é a maior razão entre área de permeação e volume ocupado, permitindo a construção de módulos com alta densidade de empacotamento. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (BRAGA, 2008, SERGINA, 2005)

2.2. Permeação de Gases Através de Membranas

A separação de gases através de membranas tem surgido como uma importante operação unitária, oferecendo vantagens específicas sobre os métodos de separação convencional como a destilação criogênica e a adsorção (MEYER, H.S. *et al*, 1995, WEILAND, R.H. *et al*, 1995). Embora exista grande quantidade de aplicações potenciais para separação de gases usando membranas poliméricas, somente algumas delas foram adotadas na prática. A aplicação de membranas poliméricas para uma determinada separação depende do rendimento e da pureza do produto obtido. Isso significa que a permeabilidade e a seletividade para o transporte de gás devem ser elevadas. Devido ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos polímeros sintéticos

e da morfologia das membranas, a separação de gases utilizando PSM tornou-se comercialmente viável na década de 1980. Desde então, registram-se progressos contínuos, nos processos de preparo das membranas, nas estruturas química e física dos polímeros e nas configurações modulares específicas às aplicações finais (SRIDHAR, *et al* , 2007).

O estudo das propriedades de transporte dos permeantes nos polímeros permite selecionar o material mais adequado para a separação de misturas gasosas, que levem à melhor relação seletividade e permeabilidade (PEREIRA, 1999).

Em se tratando de membranas densas, isenta de defeitos, utilizadas na separação de gases, o transporte de gases ocorre de acordo com o mecanismo de sorção-difusão proposto por Graham em 1866, sendo a separação dos permeantes decorrente de dois fatores: a solubilidade (fator termodinâmico) e a mobilidade dos permeantes na matriz polimérica (fator cinético) (DUARTE, 2003). Neste modelo, a permeação de gases em um filme polimérico, ocorre em uma seqüência de três etapas: sorção das moléculas do gás na matriz polimérica, difusão através do filme e posterior dessorção no lado de menor pressão parcial (PEREIRA, 1999). A Figura 2.3 representa esquematicamente o mecanismo de transporte para membranas densas.

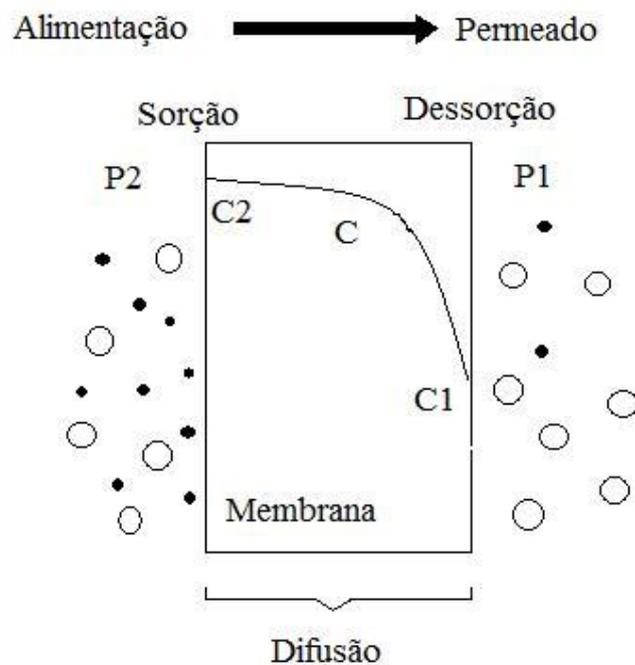


Figura 2.3 - Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas

Caso ocorra a presença de defeitos superficiais na pele densa das membranas utilizadas para separação de gases, o transporte dos permeantes passa a ser uma combinação dos mecanismos de sorção-difusão e difusão de Knudsen ou escoamento viscoso. Na difusão de Knudsen, uma vez que o livre percurso médio é maior que o diâmetro do poro, as moléculas se chocam mais com as paredes do poro do que entre si. Desta forma, as moléculas menores difundem-se mais rapidamente e a seletividade, neste caso, é proporcional à razão das massas molares dos componentes. Independente da morfologia da membrana, a força motriz para a permeação de gases é o gradiente de potencial químico, de uma forma mais simples, a diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado.

2.2.1. Sorção em polímeros

O termo sorção descreve a solubilidade e dispersão das moléculas do gás na matriz polimérica. A sorção depende da entalpia e entropia da mistura gás/polímero, isto é, depende da atividade do gás na matriz polimérica (NAYLOR, 1996).

O tipo mais simples de sorção ocorre quando as interações gás/polímero são fracas, como quando gases são sorvidos a baixas pressões ou quando a solubilidade é baixa no polímero. Ocorre então que a lei de Henry é observada:

$$C = S \times p \quad (2.1)$$

Quando as interações entre polímero e permeantes são fracas, admite-se que o coeficiente de solubilidade S é uma constante independente da concentração sorvida a uma dada temperatura. Conseqüentemente, a isoterma de sorção mostra uma dependência linear da concentração do permeante no polímero com a pressão.

No entanto, quando as interações entre o polímero e o permeante são fortes, como é o caso de vapores orgânicos e gases a altas pressões, o comportamento da concentração do permeante apresenta um grande desvio da Lei de Henry. Uma hipótese

para este comportamento considera que as primeiras moléculas sorvidas tendem a aumentar o espaço entre as cadeias poliméricas, tornando mais fácil a sorção de moléculas subseqüentes, implicando no efeito chamado de plastificação (POLLO, 2008)

No transporte de gases através de polímeros vítreos, a isoterma de sorção apresenta uma curvatura a baixas pressões tornando-se linear a pressões mais elevadas. Tais isotermas seguem o modelo de dupla-sorção, que pressupõe que a sorção do gás em um polímero ocorra em duas regiões distintas. Na primeira, o gás se dissolve no material utilizando o espaço entre as cadeias poliméricas causado pelo incompleto empacotamento das mesmas. A concentração então pode ser expressa em termos da Lei de Henry. Na segunda região, caracterizada pela baixa mobilidade segmental das cadeias poliméricas, as moléculas do gás são dissolvidas em microcavidades. A sorção é descrita pela isoterma de Langmuir, admitindo-se que as microcavidades presentes na estrutura polimérica se comportam como sítios de adsorção. A concentração da espécie dissolvida na matriz polimérica pode ser então descrita pela combinação destes dois mecanismos, conforme apresentado na equação 2.2.

$$C = K_D \cdot p + \frac{C_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.2)$$

Onde, K_D é a constante de Henry, C_H é a concentração máxima adsorvida nas microcavidades e b é a constante de afinidade gás/polímero.

2.2.2. Difusão em polímeros

O mecanismo de difusão depende da mobilidade segmental das cadeias poliméricas da membrana. Isto é mais comumente caracterizada pela temperatura da transição vítrea (T_g) do polímero. Se o polímero está acima da T_g , ou seja, em estado elastomérico, existe energia térmica suficiente para que ocorram movimentos aleatórios das cadeias do polímero, criando regiões com espaço livre entre as cadeias onde pequenas moléculas podem permear. Polímeros elastoméricos possuem um tempo de

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

Quando o polímero está abaixo de sua T_g , ou seja, está em estado vítreo, esses movimentos randômicos das cadeias do polímero são congelados. Assim, vazios podem existir na matriz polimérica, que atuam imobilizando uma porção de moléculas permeantes por aprisionamento ou por interação com sítios de alta energia na periferia do microporo, dando origem a dois mecanismos de difusão através da matriz polimérica. Polímeros vítreos possuem um longo tempo de relaxação e, na presença de um permeante, os movimentos das cadeias ou segmentos do polímero não são suficientemente rápidos para homogeneizar completamente o ambiente do permeante, podendo existir mais que um modo de sorção e difusão. Isso gera então, mobilidades diferenciadas para as moléculas de permeante, existindo um coeficiente de difusão associado à região de maior mobilidade e outro relativo à região na qual a concentração do permeante é limitada pelas restrições nos movimentos dos segmentos poliméricos.

2.2.3. Permeabilidade e Seletividade das Membranas

Para membranas de separação de gases, como mencionado, o transporte de permeantes através da membrana ocorre devido à existência do gradiente de potencial químico, onde os componentes são transferidos para o lado de menor potencial. Este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da membrana. Então, o fluxo do componente i através da membrana, J_i , em condições de regime estabelecido, é descrito pela primeira lei de Fick conforme a seguinte equação:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.3)$$

onde $d\mu_i/dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i na direção perpendicular à superfície da membrana e L_i é um coeficiente fenomenológico de transporte.

Restringindo a força-motriz a gradientes de pressão e concentração, o potencial químico é descrito como:

$$d\mu_i = RTd \ln \gamma_i c_i + v_i dp \quad (2.4)$$

onde c_i é fração molar (mol/mol) do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade que relaciona a concentração com a atividade, p é a pressão e v_i é o volume molar do componente i . Para fases incompressíveis, tais como membranas sólidas e líquidas, o volume molar pode ser considerado constante, e a Equação (2.3) em relação à concentração e pressão assume a forma:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + v_i(p - p_i^o) \quad (2.5)$$

onde μ_i^o é o potencial químico padrão na pressão de referencia p_i^o .

Para gases compressíveis, o volume molar é função da pressão e, portanto, usando a lei dos gases ideais e integrando a Equação (2.4), tem-se:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^o} \quad (2.6)$$

Para garantir que os potenciais químicos de referencia (μ_i^o) sejam idênticos nas equações (2.5) e (2.6), a pressão de referência p_i^o é tomada como a pressão de vapor de saturação de i (p_i^{sat}). As equações podem, então, serem reescritas da seguinte forma:

$$\mu_{i(m)} = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_{i(m)} c_{i(m)}) + v_i(p - p_{i^{sat}}) \quad (2.7)$$

para a espécie presente na membrana, e como:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \frac{p}{p_{i^{sat}}} \quad (2.8)$$

para a espécie na fase gasosa.

Admite-se que há equilíbrio entre as interfaces da membrana e a fase gasosa, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado, e 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 gás e na fase membrana podem ser iguais:

$$\mu_{i_0} = \mu_{i_0(m)} \quad (2.9)$$

Substituindo as Equações (2.7) e (2.8) na Equação (2.9), obtém-se:

$$\mu_i^o + RT \ln(\gamma_{i_0} c_{i_0}) + RT \ln\left(\frac{P_o}{P_{i_{sat}}}\right) = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_{i_0(m)} c_{i_0(m)}) + v_i(p_o - p_{i_{sat}}) \quad (2.10)$$

Rearranjando:

$$c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0}}{\gamma_{i_0(m)}} \cdot \frac{P_o}{P_{i_{sat}}} \cdot c_{i_0} \exp\left(\frac{-v_i(p_o - p_{i_{sat}})}{RT}\right) \quad (2.11)$$

O termo exponencial da equação acima é muito próximo de um, mesmo para altas pressões p_o . Assim, equação se resume a:

$$c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0} c_{i_0}}{\gamma_{i_0(m)} P_{i_{sat}}} \quad (2.12)$$

onde $c_{i_0} \cdot p_o$ é a pressão parcial de i na alimentação, p_{i_0} :

$$c_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0}}{\gamma_{i_0(m)}} \frac{P_{i_0}}{P_{i_{sat}}} \quad (2.13)$$

O termo $\gamma_{i_0} / P_{i_{sat}}$. $\gamma_{i_0(m)}$ é definido como o coeficiente de sorção, S_i . Assim, a concentração do componente i na interface alimentação/membrana pode ser descrita de forma similar ao apresentado na equação (2.1).

$$c_{i_0(m)} = S_i p_{i_0} \quad (2.14)$$

Da mesma forma, para a concentração do componente i na interface membrana/permeado, tem-se que:

$$c_{i_i(m)} = S_i p_{i_i} \quad (2.15)$$

Substituindo a expressão do potencial químico, obtém-se o fluxo através da membrana em função da diferença de concentração do componente em questão entre os lados da alimentação e do permeado:

$$J = \frac{D_i (c_{i_0(m)} - c_{i_1(m)})}{l} \quad (2.16)$$

Onde l é a espessura da membrana e D_i o coeficiente de difusão. A combinação das equações (2.14) e (2.15) com a expressão da primeira lei de Fick fornece:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i_0} - p_{i_1})}{l} \quad (2.17)$$

Onde o produto $D_i S_i$ é definido como permeabilidade, P , do componente i na membrana, resultando na expressão:

$$J_i = \frac{P_i (p_{i_0} - p_{i_1})}{l} \quad (2.18)$$

Esta equação é muito empregada para prever as propriedades de permeação de gases em membranas. No entanto, se restringe a sistemas que se comportam de acordo com as considerações admitidas anteriormente: somente há gradiente de concentração na membrana e a sorção de um componente na membrana é proporcional à sua atividade na fase gasosa adjacente (POLLO, 2008).

A unidade mais comumente usada para expressar a permeabilidade de gases em polímeros é o Barrer (1 Barrer equivale a $10^{-10} \text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/(\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg})$)

A eficiência de separação de uma membrana é descrita em termos de um fator de separação (α_{AB}), também chamado de seletividade, que é definida para um sistema binário como:

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{y_A}{y_B}}{\frac{x_A}{x_B}} \quad (2.19)$$

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

Admitindo que a pressão do lado do permeado seja menor que a pressão da alimentação e a ocorrência de baixa interação entre os gases da mistura, o fator de separação é simplificado para uma seletividade ideal (α_{AB}^*), que é definida como a razão entre os coeficientes de permeabilidade dos componentes puros.

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.20)$$

Conforme já foi dito, a permeabilidade é o produto dos coeficientes de sorção e difusão. Desta forma, a seletividade ideal pode ser interpretada como o produto da seletividade devido a solubilidade e devido a difusividade dos componentes na matriz polimérica.

2.2.4. Fatores que afetam a permeação de Gases

Existem vários fatores que afetam o desempenho da membrana na permeação a componentes gasosos, que devem ser observados. Uma breve discussão será feita em torno de alguns fatores como composição da alimentação, pressão da alimentação e permeado e temperatura.

2.2.4.1. Composição e pressão da alimentação

Uma mudança na composição ou pressão da alimentação irá afetar diretamente a sorção na interface gás/membrana, tal como previsto pelo modelo de sorção-difusão. A força motriz na separação de gás é o gradiente de pressão parcial através da membrana. O fluxo de um componente através da membrana pode ocorrer, apenas se a pressão parcial do componente i presente na alimentação é maior que a pressão parcial desse elemento no lado do permeado. Quando há plastificação da matriz polimérica por um dos componentes o aumento da pressão da alimentação ou do permeado, assim como o

aumento de sua concentração na alimentação, facilitará a sorção dos demais componentes e o processo de difusão através da membrana, reduzindo a seletividade e a resistência ao transporte.

2.2.4.2. Temperatura

Em geral, a solubilidade decresce com o aumento da temperatura, enquanto os coeficientes de difusão aumentam. No entanto, para gases permanentes (temperatura crítica acima da temperatura de alimentação) o aumento da difusividade compensa a diminuição da solubilidade (SRIDHAR, S. *et al*, 2007). Por outro lado, para vapores a redução na solubilidade pode ser o fator preponderante.

A temperatura de transição vítrea do polímero também influencia no comportamento da permeação, alterando o mecanismo de sorção e favorecendo a mobilidade dos componentes através da membrana. A Figura (2.4) mostra o comportamento mais geral, em que o aumento da temperatura causa decréscimo da seletividade enquanto melhora a permeabilidade.

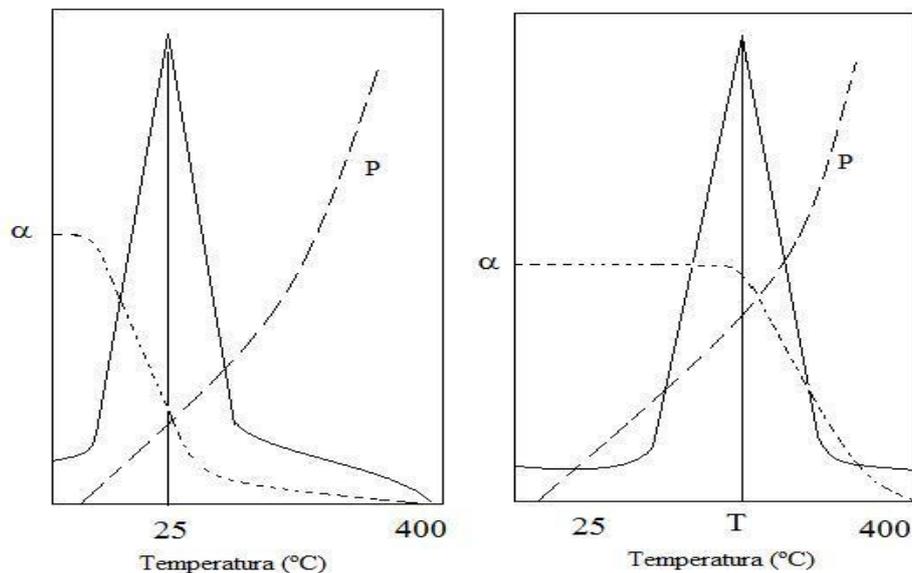


Figura 2.4 - Representação gráfica das mudanças de seletividade e permeabilidade em função da temperatura (seletividade - pontos, permeabilidade - traços). Adaptado de SRIDHAR, S et al. (2007).

2.2.4.3. Estrutura química da matriz polimérica

Pequenas mudanças na estrutura química do polímero podem alterar suas propriedades de separação. A adição de substituintes que reduzam a flexibilidade das cadeias pode afetar diretamente a difusividade dos permeantes e, conseqüentemente, a permeabilidade. Grupamentos volumosos ou rígidos, como por exemplo, grupos aromáticos, diminuem o coeficiente de difusão dos permeantes, enquanto grupamentos mais flexíveis promovem o aumento da mobilidade segmental das cadeias poliméricas, tendo como efeito, o aumento do coeficiente de difusão. Uma discussão detalhada sobre o efeito das modificações estruturais de polímeros nas características de sorção e difusão foge ao escopo deste trabalho.

2.3. Preparação de Membranas Poliméricas

Numerosas técnicas são utilizadas para o preparo de membranas poliméricas, tais como sinterização, estiramento, gravação (“track-etching”), extrusão de polímero fundido, recobrimento e inversão de fases, as quais oferecem morfologias distintas, decorrentes das etapas envolvidas.

As membranas densas anisotrópicas, integrais ou compostas, são mais adequadas para separação de gases que outros tipos de morfologia. As membranas densas isotrópicas apresentam fluxo de permeado muito baixo, sendo utilizadas somente na etapa de seleção de polímeros a serem empregados como pele densa em membranas compostas.

As membranas anisotrópicas com morfologia adequada para separação de gases devem apresentar pele densa, isenta de defeitos, favorecendo o transporte por sorção-difusão. A fim de se obter eficiência na separação algumas características devem ser obtidas como espessura de pele reduzida, o que proporciona maior fluxo de permeado; e subcamada porosa com baixa resistência ao transporte dos permeantes. Esta subcamada deve funcionar apenas como um suporte poroso, fornecendo resistência mecânica à pele.

A técnica de inversão de fases é a que possibilita maior sucesso na obtenção de membranas densas anisotrópicas. Através dessa técnica, membranas anisotrópicas

integrais podem ser obtidas em uma única etapa. No entanto, surgem dificuldades na obtenção de uma camada seletiva isenta de defeitos. A presença de defeitos na camada seletiva reduz a seletividade da membrana.

Por outro lado, pele isenta de defeitos superficiais é mais facilmente obtida em membranas compostas, que podem ser obtidas em uma ou duas etapas. Para a obtenção por duas etapas, o método de recobrimento é o mais simples. Neste caso, por exemplo, o suporte poroso é imerso em uma solução diluída, sendo posteriormente retirado com velocidade controlada. O filme se forma por evaporação de solvente e sua espessura depende da concentração do polímero em que o suporte foi imerso.

Para obtenção em uma única etapa, as membranas anisotrópicas compostas são obtidas através do processamento simultâneo de duas soluções poliméricas, as quais podem ser constituídas pelo mesmo polímero ou por polímeros diferentes. As principais dificuldades estão relacionadas ao maior número de parâmetros envolvidos e ao fato de que a adesão entre as camadas deve ser satisfeita.

2.3.1. Preparo de membranas por inversão de fases

Na técnica de preparo de membranas por inversão de fases, a separação de fases é induzida em uma solução polimérica por alterações na sua composição ou temperatura, tornando-se instável termodinamicamente, dando origem a duas fases: uma concentrada em polímero, que formará a estrutura da membrana, e outra pobre em polímero, que resultará na formação de poros. A viscosidade aumenta com a concentração de polímero na fase rica, dificultando a transferência de massa no sistema. Nesse processo, caso a transição vítrea da fase concentrada ocorra, o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquidas não é alcançado, o que leva à fixação da estrutura e formação da membrana.

Diversas técnicas de inversão de fases podem ser empregadas para induzir instabilidade na solução polimérica levando à separação de fases, e são descritas a seguir:

Precipitação térmica: A solução polimérica é submetida a uma variação de temperatura onde pode tornar-se instável, iniciando o processo de separação de fases. A taxa de resfriamento influencia na morfologia, podendo-se obter membranas anisotrópicas com pele densa ou microporosas isotrópicas.

Precipitação por evaporação de solvente: Nesta técnica, se utiliza uma solução polimérica contendo um solvente volátil e um não-solvente menos volátil. Com a evaporação do solvente a solução é então concentrada em não-solvente, ocorrendo precipitação. A evaporação controlada de solvente pode permitir condições favoráveis à formação de membrana anisotrópica com pele densa.

Precipitação promovida por vapor de não-solvente: Um filme de solução polimérica é exposto a vapores de um não-solvente. Desta forma tem-se a entrada de não-solvente na solução até que a precipitação ocorra. Esta técnica pode dar origem a uma membrana microporosa isotrópica.

Imersão-precipitação: A solução polimérica é imersa em um banho de precipitação contendo não-solvente ou mistura de solvente/não-solvente. A solução precipitará devido à difusão de solvente para o banho e de não-solvente para a solução. Esta técnica permite uma grande flexibilidade na variação na morfologia das membranas. Na Figura 2.5 é apresentado um diagrama esquemático dos fluxos de massa de solvente e não-solvente quando se utiliza a técnica de inversão de fases por imersão-precipitação.

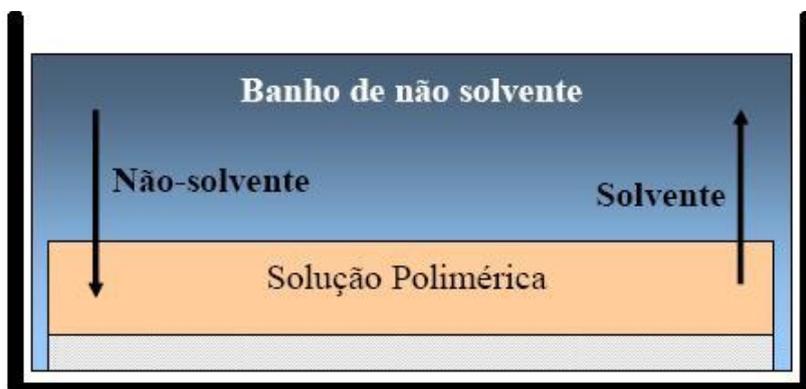


Figura 2.5 - Transferência de massa durante a formação de membranas poliméricas

Na inversão de fases por imersão-precipitação, sempre há troca de massa entre banho de precipitação e solução polimérica, tendo como força motriz, a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução. Dependente dos fluxos de solvente e não-solvente, pode-se levar a solução diretamente à vitrificação, sem que haja separação de fases líquido-líquido. Dessa forma poderá ser formada uma membrana densa; caso contrário, será produzida membrana contendo poros na sua superfície.

Em um sistema ternário constituído por polímero, solvente e não-solvente, as regiões de miscibilidade e as regiões onde ocorre a separação de fases são representadas através de um sistema ternário de componentes, Figura 2.6.

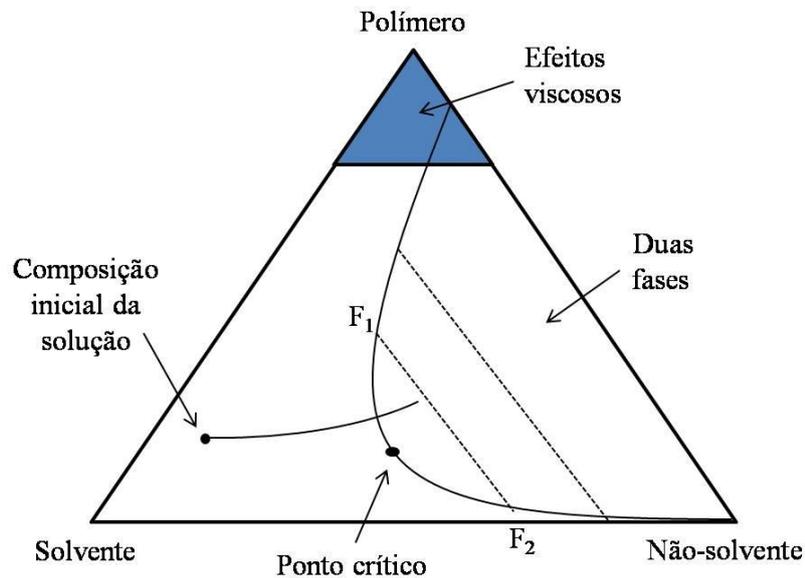


Figura 2.6 - Representação do diagrama ternário formado pelo sistema polímero, solvente e não-solvente durante a inversão de fases.

No diagrama da Figura 2.6 está representado o caminho de composição da solução polimérica ao entrar em contato com o banho de não-solvente, mostrando variações na sua composição em direção a região de separação de fases. Estas variações são ocasionadas pelo fluxo de saída do solvente para o banho de imersão e pelo fluxo de entrada do não-solvente. Nesta região há formação de duas fases, uma rica em polímero (F_1) e outra pobre (F_2). Em alguns casos, antes da imersão no banho de precipitação,

pode existir uma etapa intermediária na qual ocorre a evaporação parcial do solvente volátil, levando a um aumento da concentração do polímero na superfície externa.

2.3.1.1. Membranas planas

As membranas planas são obtidas pelo espalhamento da solução polimérica sobre um substrato plano que pode ser uma placa de vidro, teflon, tecido ou papel, utilizando uma faca de espalhamento que limita a espessura do filme. O substrato contendo o filme da solução pode ser imerso imediatamente no banho de precipitação ou pode permanecer algum tempo exposto à atmosfera para saída de componentes voláteis, levando a um aumento da concentração do polímero na superfície externa, ou absorção de vapor.

As membranas planas podem ser obtidas por espalhamento simultâneo de duas soluções poliméricas ou por imersão de uma solução em dois banhos consecutivos. O espalhamento simultâneo ou sucessivo é utilizado na produção de membranas compostas e utiliza uma faca com duas espessuras distintas para o espalhamento da solução da pele sobre a do suporte. Nesse processo, há o fenômeno de transferência de massa na interface entre as duas soluções poliméricas. A seleção de solventes apropriados pode favorecer esta transferência de massa, auxiliando na obtenção de membranas com boa adesão entre a pele e o suporte poroso (PEREIRA, 1999). A utilização de banhos consecutivos, denominado como banho duplo, visa à utilização de um banho inicial que irá interagir com a solução polimérica através da saída de solvente e entrada de não-solvente, aumentando a concentração de polímero nas camadas interfaciais, antes da imersão no banho final de precipitação. A escolha dos não-solventes para os banhos de precipitação é dependente do tipo do sistema polímero/solvente, sendo que as propriedades físico-químicas dos mesmos exercem acentuada influência na morfologia das membranas obtidas (BRAGA JUNIOR, 2008).

2.3.1.2. Membranas do tipo fibra oca

As fibras ocas obtidas por imersão e precipitação são feitas a partir da extrusão de uma solução polimérica em um banho de não solvente, Figura 2.7. Para estas

membranas existem duas frentes de precipitação, uma vindo da superfície interna e outra da superfície externa. Essa característica aumenta a complexidade do processo, pois os parâmetros que controlam a precipitação e os fluxos de solvente e não-solvente, em ambas as frentes, podem causar interferência mútua.

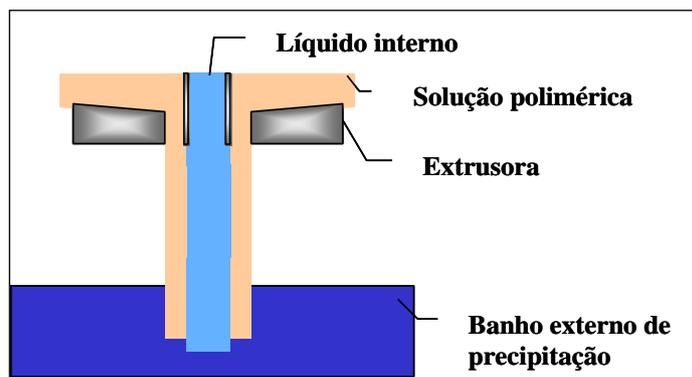


Figura 2.7 - Representação esquemática da extrusão simples de uma solução polimérica utilizada para a obtenção de membranas na forma de fibras ocas (CARVALHO, 2005).

As principais variáveis que influenciam a formação das fibras ocas são as mesmas que estão envolvidas no preparo de membranas planas. O tempo de exposição da solução à atmosfera será dado pela distância entre a saída da extrusora e o banho de precipitação, sendo denominado de DEB.

No processo de extrusão simples (Figura 2.7), há uma grande dificuldade na obtenção de membranas anisotrópicas com pele densa fina isenta de defeitos. Como forma de evitar essa dificuldade, uma alternativa é a obtenção de membranas porosas e depois recobri-las com uma solução polimérica para a formação da pele. Para reduzir esses dois processos em uma única etapa, houve a incorporação da extrusão da solução da pele junto com a do suporte. Esse processo ficou conhecido como extrusão tripla, como mostra a Figura 2.8.

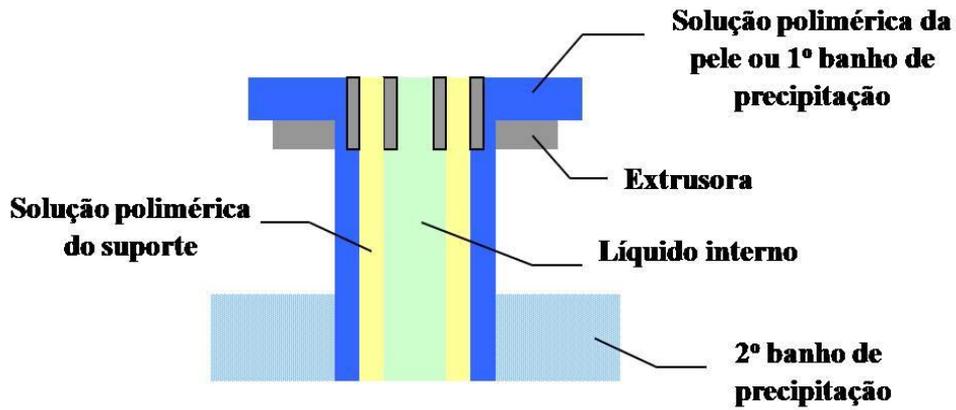


Figura 2.8 - Esquema simplificado da extrusão tripla

O processo de extrusão tripla confere uma grande flexibilidade no preparo de fibras, permitindo obter fibras com materiais distintos para a pele e para o suporte. Entretanto, é necessário que os polímeros da pele e do suporte sejam compatíveis resultando em uma boa adesão entre as duas camadas.

Os sentidos dos fluxos de solvente e não solvente para as membranas do tipo fibra oca por extrusão simples e por extrusão tripla (com pele) estão esquematizados na Figura 2.9.

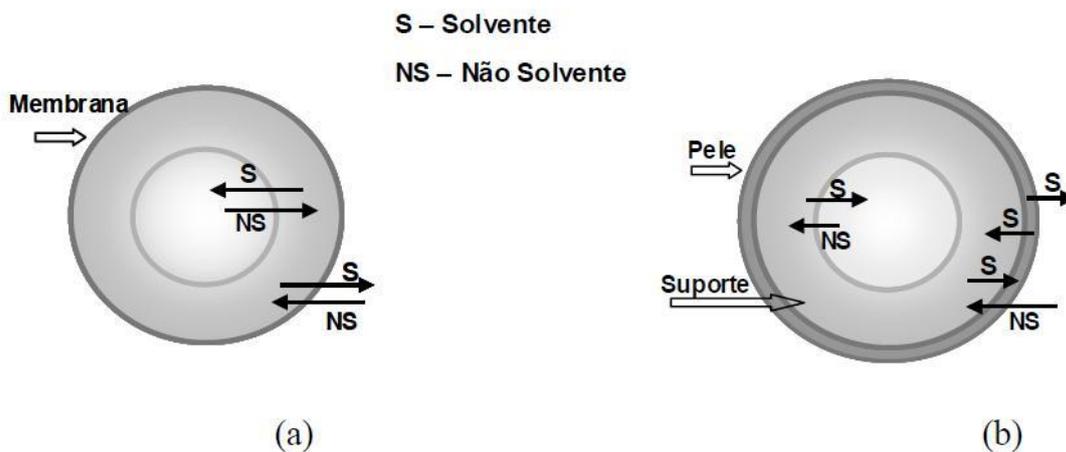


Figura 2.9 - Representação esquemática dos sentidos dos fluxos do solvente e não-solvente após imersão no banho de precipitação e contato com o líquido interno: (a) extrusão simples; (b) extrusão tripla.

2.3.2. Equilíbrio de fases e mecanismo de separação líquido-líquido

Os mecanismos discutidos a seguir são comumente utilizados para a compreensão dos fenômenos envolvidos na formação de membranas pelo processo de inversão de fases. As principais referências utilizadas foram (REUVERS, 1987; PEREIRA, 1999; CARVALHO, 2005; DUARTE, 2003). Outras referências serão citadas ao longo do texto.

A descrição do processo de inversão de fases pode ser feita pela variação da energia livre da mistura (ΔG_m) do sistema polímero, solvente e não-solvente, representada através da Equação (2.21) em termos da variação de entropia (ΔS_m) e de entalpia da mistura (ΔH_m).

$$\Delta G_m = -T.\Delta S_m + \Delta H_m \quad (2.21)$$

A separação de fases irá ocorrer quando se atinge um estado termodinamicamente instável, por perturbações na temperatura ou composição da solução, de modo a minimizar a energia livre da mistura. Para que ocorra a separação de fases dois critérios devem ser atendidos (Equações 2.22 e 2.23).

$$(\Delta G_m)_{\text{Duas_Fases}} < (\Delta G_m)_{\text{Uma_Fase}} \quad (2.22)$$

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta G_m)}{\partial n_i^2} \right]_{T,P,n_j \neq n_i} > 0 \quad (2.23)$$

A Figura 2.10 ilustra, para um sistema genérico, parcialmente miscível, a variação da energia livre de Gibbs e de sua segunda derivada em função da composição.

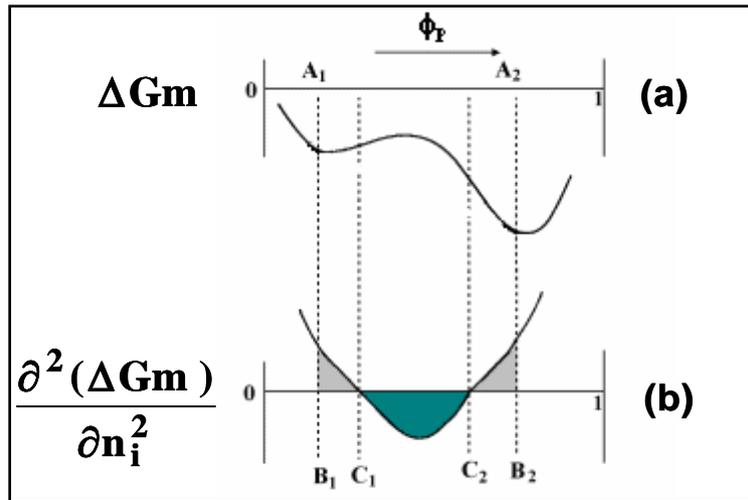


Figura 2.10 - Representação esquemática para um sistema com miscibilidade parcial da (a) variação de energia livre de mistura e da (b) segunda derivada da energia livre de mistura com a composição de polímero na solução. ϕ_p é a fração volumétrica de polímero (CARVALHO, 2005).

Na Figura 2.10, podem-se distinguir três regiões distintas em função das condições termodinâmicas de estabilidade: regiões estáveis, metaestáveis e instáveis e os pontos A, B e C delimitam as regiões com diferentes características e representam os pontos de mínimo, tangente e inflexão, respectivamente. As regiões que se encontram entre 0 e B₁ e entre B₂ e 1 satisfazem todas as condições de estabilidade sendo esta região considerada estável com apenas uma fase. Já as regiões entre B₁ e C₁ e entre C₂ e B₂, ainda que satisfaçam ao critério de estabilidade local (Equação 2.23), apresentam condições favoráveis para a separação de fases líquido-líquido (Equação 2.22) e são denominadas de metaestáveis.

As composições que se encontram na região entre C₁ e C₂ representam pontos de inflexão que limitam a região metaestável. Nestas composições a mistura é instável e a separação em duas fases líquidas pode ser descrita pelo mecanismo de separação espinodal. Por outro lado, nas regiões entre B₁ e C₁ e entre B₂ e C₂, a separação de fases ocorre através da formação de núcleos estáveis de uma nova fase, com menor energia livre, pelo mecanismo de separação por nucleação e crescimento. Neste caso, poderá ocorrer nucleação da fase pobre ou da fase rica em polímero.

As composições em equilíbrio na separação de fases líquido-líquido, A₁ e A₂, correspondem a igualdade de potencial químico e aos valores mínimos de ΔG_m ,

intituladas pontos binodais. Sendo assim, a reta tangente à curva de energia livre de mistura representa uma linha de amarração, que liga os pontos de composição das duas fases em equilíbrio. A Figura 2.11 mostra esquematicamente os diferentes mecanismos de separação líquido-líquido.

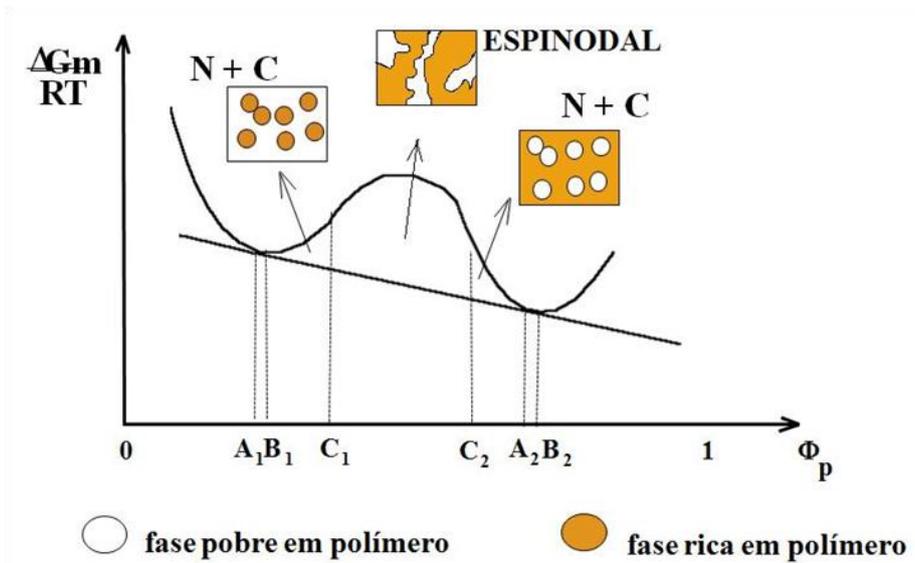


Figura 2.11 - Diagrama esquemático dos tipos de mecanismos de precipitação.

A partir dos diagramas de ΔG_m em função de ϕ_p , obtidos para diversas temperaturas, pode-se construir um diagrama de temperatura em função da composição para um sistema binário polímero-solvente (Figura 2.12). Neste caso, a fronteira onde ocorre a separação de fases líquido-líquido é representada pelos pontos correspondentes aos valores mínimos de ΔG_m , intitulado de curva binodal. A projeção dos pontos de inflexão origina a curva espínodal e delimita a região de instabilidade do sistema. Entre as curvas binodal e espínodal se encontra a região de metaestabilidade termodinâmica.

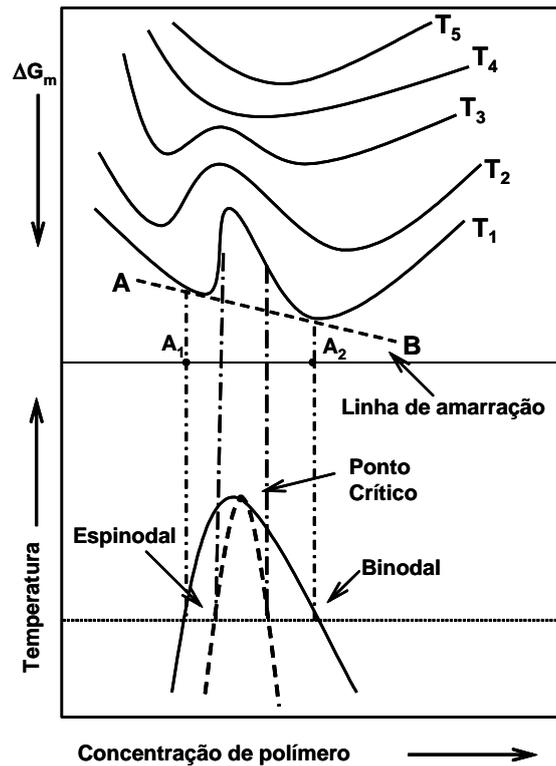


Figura 2.12 - Representação esquemática do diagrama de energia livre de Gibbs com a temperatura e composição.

O aumento da temperatura em sistemas poliméricos diminui a região de separação de fases. Ao atingir o ponto crítico não há mais separação de fases em toda a faixa de composição.

2.4. Formação da membrana por inversão de fase

O processo de separação de fases apresenta diferentes tipos de comportamento dependendo da composição inicial da solução e dos fluxos de saída de solvente e entrada de não-solvente. Estes fatores determinam a composição da solução no momento da separação de fases, representada pela intercessão entre o caminho da composição da solução no diagrama ternário e a curva binodal, resultando em um tipo específico de morfologia.

Após a formação dos primeiros núcleos, devido a diferença de potencial químico entre as fases, haverá transferência de massa entre os núcleos e a solução circundante, fazendo com que estes núcleos cresçam. O aumento da concentração de polímero da fase concentrada leva o sistema à região de efeitos viscosos promovendo a solidificação do sistema. Admite-se que os poros oriundos da separação por nucleação e crescimento apresentam pouca interconectividade.

Quando a formação de núcleos é desfavorecida, o mecanismo de separação espinodal pode ocorrer. Neste caso, soluções podem ser levadas diretamente para a região de instabilidade, sem que ocorra a formação de núcleos, e a separação de fases ocorre de forma instantânea levando a formação de poros com alta interconectividade. No mecanismo de separação espinodal, pequenas alterações na concentração local da solução polimérica promovem a diminuição na energia livre de mistura e a formação de flutuações na composição de polímero ao longo da solução (VAN DE WITTE et al., 1996).

2.4.1. Efeitos Viscosos

Na formação de membranas, durante a etapa de separação de fases, o aumento de concentração da fase rica em polímero impõe a ação de efeitos viscosos, fixando a estrutura da matriz polimérica, podendo ocorrer em função de mecanismos como vitrificação, gelificação ou cristalização.

A vitrificação ocorre quando a mobilidade segmental das cadeias poliméricas cessa, marcando sua transição ao estado sólido. Não é necessário que haja qualquer ordenação das cadeias poliméricas durante esse processo que, ao seu termino, atinge o equilíbrio termodinâmico. Uma solução polimérica pode-se vitrificar por resfriamento, ou por saída de solvente a temperatura constante.

A gelificação também é outra forma de fixação da estrutura de uma solução polimérica. O gel é um sistema polímero-solvente de viscosidade infinita, constituindo uma rede tridimensional em função da formação de interações de natureza físico-química e termicamente reversível. Necessita de uma ordenação das cadeias para ocorrer. A formação de gel depende do sistema considerado, assim, soluções de

polímeros semicristalinos podem iniciar sua gelificação devido à formação de microcristalitos. Também é verificado em soluções de polímeros amorfos, devido às ligações secundárias do tipo polímero-solvente (DUARTE, 2003).

2.4.2. Variáveis do sistema ternário

2.4.2.1. Interação solvente e não-solvente

Interações entre o par solvente e não-solvente devem ocorrer de forma que sejam miscíveis em todas as proporções. Alta compatibilidade entre solvente e não-solvente leva a um aumento da região de separação de fases líquido-líquido (aumento da região instável) facilitando a precipitação. Como não-solvente, a água é a mais utilizada pelo seu baixo custo, mas outros não-solventes também podem ser utilizados. Adicionalmente, as linhas de amarração tornam-se menos acentuadas, diminuindo a partição de polímero na fase pobre.

2.4.2.2. Interação polímero e solvente

A baixa interação entre polímero e solvente resulta em um aumento da região de separação de fases (aumento da região instável). Essas soluções possuem grande sensibilidade à mudanças de composição provocada pela entrada de não-solvente, especialmente no caso em que o solvente e não-solvente possuam elevada interação.

2.4.2.3. Interação polímero e não-solvente

Uma elevada interação entre polímero e não-solvente faz com que o sistema apresente uma menor região de instabilidade, decorrente do distanciamento da interseção da curva de separação líquido-líquido com o eixo polímero/não-solvente em relação ao vértice do polímero como componente puro. Por outro lado, sistemas com baixa interação polímero/não-solvente tendem a promover rápida separação de fases, entrando rapidamente na região de efeitos viscosos.

2.4.2.4. Aditivos – Sistemas Quaternários

No preparo de membranas, é freqüente a utilização de aditivos para melhor controlar os aspectos morfológicos da membrana obtida. No caso de fibras ocas, o aditivo também é adicionado a fim de aumentar a viscosidade da solução, facilitando a extrusão. O aditivo promove uma alteração das interações entre os componentes da solução (polímero/solvente/não-solvente) deslocando a posição da curva binodal, assim, modificando as características de separação de fases do sistema com conseqüente alteração da morfologia. Neste caso, o diagrama de fases pode ser representado como na Figura 2.13.

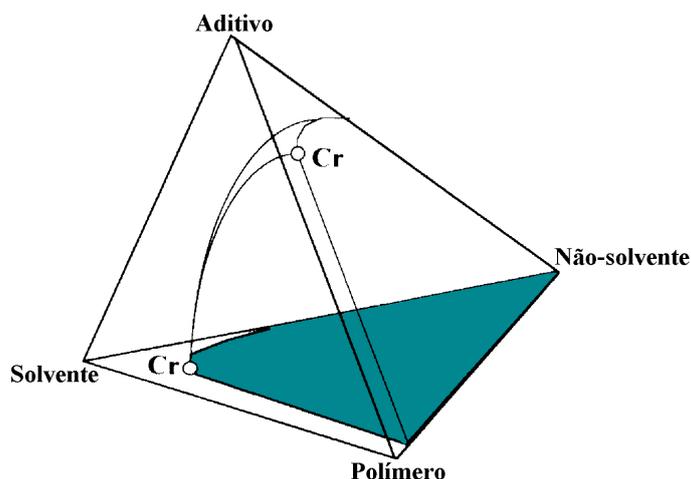


Figura 2.13 - Representação esquemática de um sistema quaternário.

Como no diagrama ternário, cada vértice simboliza um componente puro, enquanto os eixos que ligam dois vértices representam sistemas binários. Qualquer composição dentro do diagrama é uma composição do sistema quaternário. Em sistemas quaternários, a binodal e espinodal são representados como uma superfície. O ponto crítico do diagrama ternário (Figura 2.6) dá lugar a uma linha crítica. Em função da complexidade inerente a esse tipo de sistema é mais comum representá-lo como diagramas pseudo-ternários (Figura 2.14), onde polímero e aditivo são representados como sendo um só componente.



Figura 2.14: Representação de um sistema quaternário como sendo pseudo ternário.

2.4.3. Transferência de massa

A morfologia final da membrana no processo de inversão de fases é dependente das interações entre as variáveis discutidas anteriormente e dependem da localização da binodal, dos fenômenos envolvidos na solidificação da fase concentrada em polímero e da cinética de transferência de massa. Membranas mais porosas e com poros maiores são obtidas quando há boa interação entre solvente e não-solvente. Caso contrário, obtêm-se membranas mais fechadas, com características para separação de gás. Somado a isso, quando há evaporação de solvente antes da imersão, há aumento da concentração de polímero na superfície do filme, podendo gerar membrana anisotrópica com pele densa. Se há entrada de não-solvente da fase vapor para a solução polimérica antes da imersão, obtêm-se membranas mais porosas.

As mudanças de composição da solução durante a formação de membranas podem ser representadas em um diagrama de fases através do caminho cinético de composição, que permite correlacionar os tipos de morfologia de acordo com a composição da solução durante o processo de inversão de fases. Segundo Wienk *et al.* 1996 e van de Witte *et al.* 1996, quatro principais caminhos cinéticos podem ser identificados, em um sistema ternário hipotético (Figura 2.15).

Caso a transferência de massa entre a solução polimérica e o banho induza a separação de fases a se iniciar na região metaestável, entre a curva binodal e espinodal, com concentração de polímero maior que do ponto crítico, o mecanismo predominante é o de nucleação e crescimento da fase pobre em polímero (A). Este mecanismo resulta, normalmente, na formação de membranas microporosas com baixa interconectividade entre os poros (células fechadas), conforme Figura 2.15.

Quando o processo de separação de fases se inicia na região espinodal, a formação de núcleos é desfavorecida, separando-se espontaneamente em regiões interconectadas de alta e baixa concentração de polímero (B). As membranas obtidas por este caminho de precipitação apresentam poros com alto grau de interconectividade.

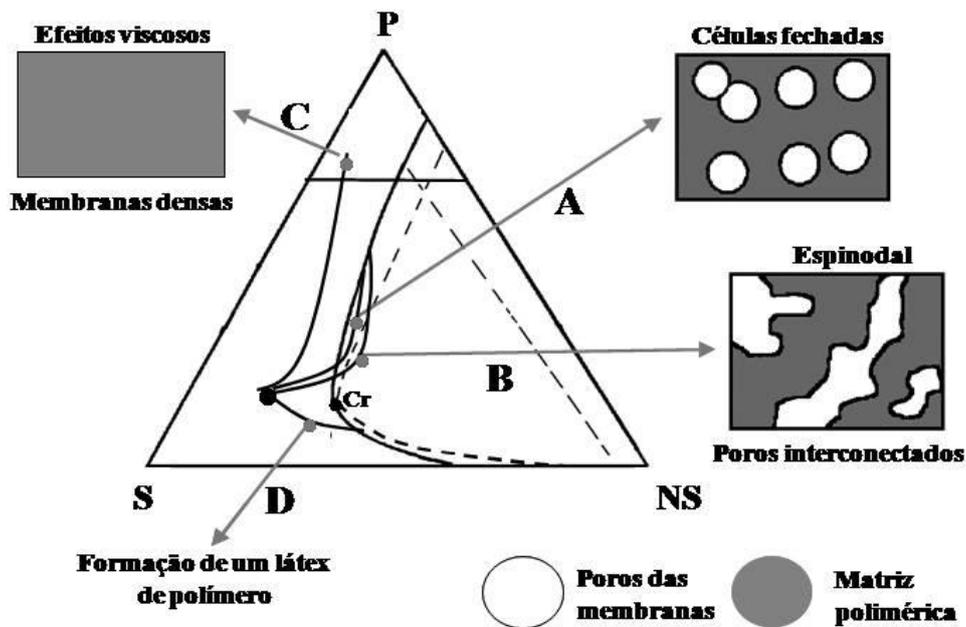


Figura 2.15 - Esquema simplificado, dos possíveis caminhos cinéticos no diagrama ternário (CARVALHO 2005).

Em alternativa, as taxas de transferência de massa podem levar a solução diretamente à região de efeitos viscosos sem que haja separação líquido-líquido, o que favorece a formação de uma membrana densa (C). Esse comportamento é típico do processo de evaporação controlada de solvente, porém, pode ocorrer também na

imersão-precipitação quando o fluxo de entrada de não-solvente na solução é muito menor do que o fluxo de saída de solvente.

O quarto caminho pode acontecer quando a composição da solução polimérica atinja a curva binodal abaixo de seu ponto crítico (D), favorecendo a nucleação e crescimento da fase concentrada em polímero. Deste modo, não haverá formação de membrana.

De acordo com REUVERS *et al*, 1987, no processo de inversão de fases por imersão-precipitação, dois mecanismos principais para formação de membranas podem ocorrer, que dependem da cinética de transferência de massa nos momentos iniciais da precipitação da solução. Segundo os autores, quando a interação entre solvente e não-solvente é baixa, a precipitação pode ocorrer com certo atraso e a composição da solução polimérica pode evoluir sem ultrapassar a curva binodal, favorecendo o aumento gradativo da concentração do polímero e possibilitando atingir a região de efeitos viscosos antes do início da separação líquido-líquido (Figura 2.16). Admite-se, neste caso, que o fluxo de saída de solvente é muito maior que o de entrada de não-solvente, favorecendo membranas com morfologia adequadas para os processos de permeação de gás e pervaporação.

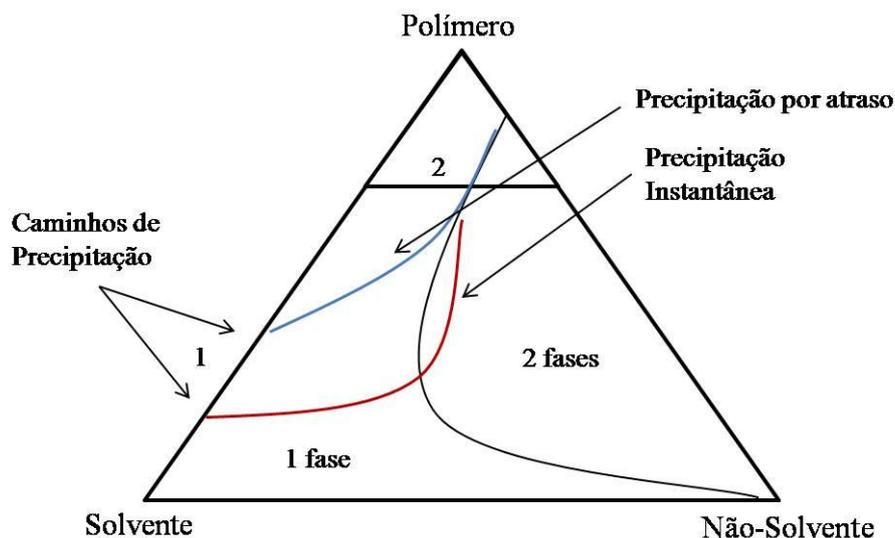


Figura 2.16 - Representação esquemática dos possíveis caminhos de precipitação.

O outro mecanismo, denominado como precipitação instantânea, ocorre quando solvente e não-solvente possuem elevada afinidade, o que reduz a região de miscibilidade e favorece a separação líquido-líquido. Devido à saída preferencial de solvente a concentração de polímero aumenta próximo à interface com o banho, porém a composição da solução atinge rapidamente a região de separação de fases e a pele normalmente apresenta poros, tornando as membranas obtidas por esse mecanismo próprias para processos de ultrafiltração e microfiltração.

Em ambas as situações, nos instantes iniciais da formação da membrana, uma camada superficial com maior concentração de polímero é formada, gerando resistência à transferência de massa entre o banho e a subcamada da solução polimérica. Em consequência, esta subcamada apresenta crescimento da fase diluída, levando a alta porosidade.

2.4.4. Formação de macroporos

A presença desses macroporos, geralmente, não é favorável à resistência mecânica, pois pode levar a presença de regiões frágeis na membrana, especialmente quando altas pressões são aplicadas, como nas membranas para permeação de gases.

De acordo com MULDER, 1996, muitos sistemas indicam que, quando há separação líquido-líquido de forma rápida, há formação de macroporos, enquanto que quando há atraso na separação líquido-líquido, a presença de macroporos não é observada. Entretanto, LI (1994) e PEREIRA (1999) mostraram a ocorrência de macrovazios em membranas obtidas com atraso na separação de fases que, segundo os autores, foi associado à formação de uma resistência a transferência de massa entre a solução e o banho de precipitação.

O mecanismo de formação de macroporos em membranas é descrito em duas fases: iniciação e propagação. Acredita-se que a formação é o resultado do processo de separação líquido-líquido, por mecanismo de nucleação e crescimento da fase pobre em polímero (Figura 2.17). O crescimento ocorre devido ao fluxo de solvente presente na fase rica em polímero para o núcleo incipiente e continuará enquanto a solução à sua frente permanecer estável, ou seja, a formação de um novo núcleo interrompe sua

expansão. A maioria dos macroporos começa seu desenvolvimento logo abaixo da camada superior.

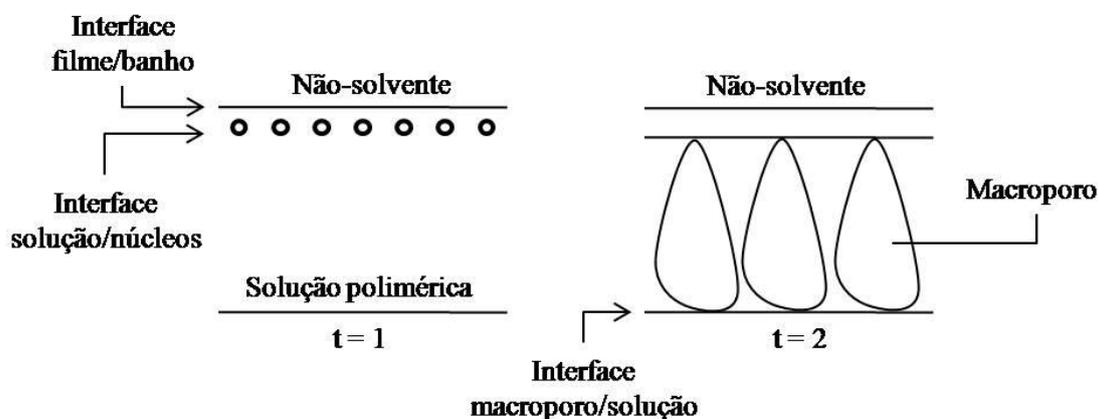


Figura 2.17 - Representação esquemática do mecanismo de formação de macroporos segundo Mulder (MULDER, 1996)

No caso de separação líquido-líquido por atraso, a nucleação não é possível até que certo período tenha passado para ocorrer um aumento da concentração de polímero na camada superior. Os efeitos viscosos são favorecidos nessa região, o que reduz fortemente os fluxos de solvente e não solvente. Essa situação favorece o crescimento de núcleos formados abaixo da camada concentrada.

2.4.5. Membranas para separação de gases

Os PSM têm sido aplicados ao processamento de gás natural há mais de 20 anos, sendo comumente usados para remoção de gases ácidos, substituindo processos convencionais. Inicialmente, as membranas eram utilizadas em correntes de gás natural com baixa vazão ou que continham alto teor de CO_2 . Entretanto, com o desenvolvimento de membranas com melhores propriedades de transporte, ampliou-se a faixa de aplicação (SRIDHAR *et al*, 2007).

As primeiras demonstrações da utilização de PSM no processamento do gás natural ocorreram no final da década de 60, utilizando membranas de acetato de celulose (CA) para remoção de CO_2 e H_2S . Estudos relatam que, com a utilização de

membranas de acetato de celulose (CA) em correntes de gás contendo C_3H_8 , pode-se remover aproximadamente 95% de CO_2 e 90% de H_2S das correntes de gás natural, obtendo-se seletividade de 20 a 30 para CO_2 e de 75 a 110 para H_2S (SRIDHAR *et al.*, 2007).

A partir de 1983, silicone (polidimetilsiloxano) passou a ser considerado um excelente material para separação de gás devido às suas altas permeabilidades quando comparado a outros polímeros sintéticos. A alta permeabilidade do silicone é atribuída ao volume livre devido à alta flexibilidade das cadeias do polímero (ROGERS, 1985). Entretanto, a identificação de novas membranas poliméricas para separação de gases tem sido de grande importância, envolvendo critérios como resistência mecânica e química, durabilidade e eficiência de separação.

SRIDHAR *et al.* (2007) sintetizaram membranas de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, por inversão de fases e, sobre essa membrana, depositaram um filme de poli(éter amida), PEBA, por técnica de evaporação de solvente. Promoveram modificação nessa membrana por imersão em solução de 2,4-tolueno disocianato, TDI, para ocorrência de ligações cruzadas no filme de PEBA. Os resultados de permeabilidade da membrana mostraram que o aumento do tempo de exposição à solução de TDI favorece a formação de ligações cruzadas no filme de PEBA, resultando na maior compactação das cadeias, aumentando a seletividade desses gases CO_2/CH_4 , de 21,2 para 52,4 e reduzindo sua permeabilidade quando comparados à membrana não modificada.

SRIDHAR *et al.* (2006) prepararam dois tipos de membranas de poli(óxido de fenileno), PPO. Uma por modificação química através da sulfonação provida por ácido clorosulfônico e outra por incorporação física de ácido fosfotúngstico (HPA). Essas membranas foram testadas em mistura de gases contendo CO_2 e CH_4 . Ambas as membranas modificadas apresentaram queda de permeabilidade e aumento da seletividade quando comparadas com membranas de PPO sem modificação, o que foi atribuído a compactação de suas cadeias e a presença de sítios polares, os quais aumentam a sorção de CO_2 . Os autores admitiram a possibilidade de ocorrer ligação de hidrogênio entre o CO_2 e os átomos de hidrogênio presentes no ácido fosfotúngstico do polímero HPA-PPO ou com os grupos SO_3H presentes no polímero sulfonado.

Quando estudado o efeito da pressão de alimentação da mistura, foi possível observar a queda das permeabilidades de CO_2 devido à sorção competitiva de moléculas

de CH₄. Isso acontece, pois, em polímeros semicristalinos, a sorção de moléculas ocorre na fase amorfa. Com o aumento da pressão, a sorção de componentes secundários, como CH₄, torna-se mais competitiva, resultando na exclusão das moléculas de CO₂.

LEE *et al* (2006) prepararam membranas líquidas incorporando líquidos iônicos em uma matriz porosa de PVDF preparada pela técnica de inversão de fases. Através de análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), considerou-se que os íons estavam uniformemente dispersos na matriz polimérica de PVDF. O líquido iônico continha sais com baixo ponto de fusão, os quais apresentavam excelente afinidade com gases ácidos. A permeabilidade da membrana para H₂S e CO₂ foi muito maior que para CH₄. Essas membranas também exibiram altas seletividades para H₂S/CH₄ variando entre 200 e 600 e CO₂/CH₄ variando de 50 a 100, dependendo da fração de volume do líquido iônico nas membranas.

ZHANG *et al* (1999) prepararam membranas anisotrópicas de poliimida, BPDA-ODA e BDA-ODA. As membranas foram preparadas por técnica de inversão de fases por imersão-precipitação, tendo como primeira etapa a evaporação de solvente por exposição ao ambiente por 30 segundos, seguido de imersão em banho de água e etanol na proporção 2:1 por 1,5 minutos e, posteriormente, em água pura.

Para as membranas obtidas, BPDA-ODA e BDA-ODA, as permeabilidades encontradas para o par CO₂/CH₄ foram de 10,4 e 11,7 respectivamente, sendo que a membrana de BDA-ODA apresentou maiores permeabilidades aos gases. Os resultados foram explicados considerando a menor mobilidade segmental apresentada pela membrana BPDA-ODA, que possui anéis benzênicos em sua estrutura, o que aumenta a densidade de empacotamento das cadeias e diminui o volume livre entre as cadeias poliméricas.

Membranas de poliuretano (PU) são muito utilizadas para permeação de gases, pois, variando os tipos e teores dos componentes utilizados na sua síntese, pode-se variar a cristalinidade e polaridade do polímero obtido. A combinação de diferentes diisocianatos e polióis, para síntese de poliuretanos, resultarão em distintos valores permeabilidade e seletividade.

WOLIŃSKA-GRABCZYK *et al* (2007) investigaram a permeabilidade de O₂ e N₂ em PU obtidos com diferentes macrodióis, variando a natureza e tamanho dos

segmentos. Foram preparadas membranas planas de PU a base de 2,4-diisocianato (TDI), empregando dimetilformamida (DMF) como solvente, utilizando técnica de inversão de fases por evaporação de solvente. As membranas foram caracterizadas por permeação gasosa.

Os resultados mostraram que a introdução de diferentes macrodiois na síntese de poliuretanas permitiu a variação na polaridade das membranas. Para os resultados de permeação de gases foi observado que com a introdução de macrodiois mais polares ou com tamanho de cadeias mais curtas, houve uma tendência de queda na permeabilidade de ambos os gases, sendo explicado pelo aumento das forças intermoleculares do polímero, diminuindo o volume livre presente na matriz polimérica. Em contrapartida, com a utilização de macrodiois com cadeias mais longas, houve maior permeabilidade para os gases utilizados.

Também foi avaliado a introdução de uma cadeia extensora, 4,4-bis(2-hidroxietoxi)bifenil, BHBP, na síntese de poliuretanas. Observaram que com a introdução dessa cadeia extensora, aumentou a formação de longos segmentos rígidos, resultando em perda de permeabilidade da membrana, que é explicado pela maior restrição a mobilidade segmental, o que dificulta a difusão dos componentes.

CHATTERJEE *et al* (1997) sintetizaram membranas de PU e poli(uretano urea) (PUU) por técnica de evaporação de solvente, com alta seletividade para a remoção de H₂S do gás natural. Para essas membranas, foram utilizadas poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(óxido de propileno) (PPO) como componente poliéter. Para as medidas de permeabilidade das membranas foram utilizadas duas misturas ternárias contendo CO₂/H₂S/CH₄ com pressão variando entre 4 e 13,6 atm.

Observaram que, para as membranas sintetizadas, o coeficiente de permeabilidade para H₂S foi muito maior que dos outros gases e que o aumento da pressão parcial desses gases implica o aumento das permeabilidades. Entretanto, a dependência da pressão parcial do H₂S é muito maior que da pressão parcial do CO₂ e CH₄. Este comportamento indica que quando a pressão parcial desses gases é elevada, as membranas de PU sintetizadas nesse estudo são plastificadas por H₂S e, em menor grau, por CO₂. A seletividade aos gases não sofre variação significativa quando ocorre aumento da pressão de alimentação. Quando há variação de temperatura, de 35°C para

20°C, ocorre aumento de seletividade para H₂S, porém a permeabilidade decresce por volta de 50%.

As membranas que continham PPO como componente éter, apresentaram baixa seletividade ao H₂S. Porém, com a substituição de PPO por PEO, os autores observaram notável melhoria na seletividade para esses dois gases. A alta seletividade observada para H₂S foi atribuída às interações específicas com os grupos carbonil (-C=O) nos segmentos rígidos das poliuretanas e com os grupos amina (-NH-), por terem características de doador de elétrons. A maior abundância de grupos polares -NH nas membranas de poli(uretano urea) (PUU) quando comparado à membrana de poliuretano (PU) pode contribuir para a maior seletividade ao H₂S.

2.4.6. Preparo de membranas na forma de fibras ocas por inversão de fases

Na literatura, existem vários estudos para obtenção de fibra oca, com o objetivo de se obter membranas anisotrópicas com pele fina e isenta de defeitos sobre um suporte poroso. Para isso, utiliza-se extrusão tripla para preparação de membranas compostas em uma única etapa.

Devido às dificuldades encontradas na fiação de membranas na forma de fibra oca e na obtenção de morfologias adequadas, aditivos são incorporados na solução principal, a fim de evitar tais problemas, modificando as propriedades reológicas da solução e modificando sua morfologia final. Com esse objetivo XU *et al* (1999) prepararam membranas na forma de fibra oca utilizando polieterimida (PEI), polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo, com diferentes massas molares (10, 40 e 1300 kDa), e N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. As membranas foram preparadas por extrusão simples utilizando a técnica de inversão de fases com soluções contendo razão em massa de 20:5:75 ou 20:10:70 de PEI/PVP/NMP e líquido interno contendo NMP/água na razão de 95:5 para eliminar resistências na superfície interna. Membranas com morfologia esponjosa foram obtidas com o aumento da massa molar de PVP e sua concentração na solução polimérica. Para sistemas óleo/surfactante/água os resultados experimentais apresentaram rejeições na faixa de 79,8% para surfactante e 99% para óleo, atribuído a hidrofobicidade da membrana ocasionada pela adição de PVP como

aditivo. Foi observado também, que o tratamento com NaClO proporcionou melhoria de permeabilidade para membrana contendo PVP com maior massa molar.

ISMAIL *et al* (2007) avaliaram o efeito da concentração de aditivos no desempenho e na morfologia de membranas de poli(éter sulfona), PES. Utilizaram PVP K30 como aditivo e variaram sua concentração de 1% a 9% em massa. A solução utilizada continha PES, 20,34%, NMP, 67,51 – 75,51%, água destilada, 3,15%, PVP K30, 1-9%. De acordo com os dados experimentais mostrados, o fluxo de permeado através da membrana aumentou na medida em que houve aumento gradual da concentração de PVP. Porém, houve decréscimo da rejeição à solução salina utilizada. A melhor combinação entre o fluxo de permeado e rejeição salina ocorreu em torno de 5,20% de aditivo. O tamanho dos poros também é alterado com a presença do aditivo, sendo gradualmente aumentados com a adição de PVP.

Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que membranas com baixa concentração de PVP apresentam pele densa e poros na subcamada que atingem toda a seção transversal da membrana, resultando em baixo fluxo de permeado e alta rejeição. O aumento da concentração de PVP causa redução da pele densa e aumento da distribuição de poros, resultando em alto fluxo e baixa rejeição.

XU *et al* (2004) prepararam membranas de PES (18% m/m) na forma de fibra oca usando etanol, metanol, n-propanol e água como aditivos e NMP como solvente. Como líquido interno foi usada uma mistura de NMP/água na proporção de 9:1. As membranas foram obtidas pela técnica de inversão de fases. Os efeitos do tipo de não-solvente, da concentração de etanol na solução e da distância extrusora-banho (DEB) na morfologia e no desempenho da membrana foram estudados. Para avaliar o fluxo permeado e a rejeição das membranas formadas utilizaram soluções contendo polietilenoglicol (PEG) e dois tipos diferentes de proteínas.

Os resultados mostraram que maiores fluxos de água e rejeições foram obtidos quando 15% de etanol ou 15% de metanol foram usados como aditivos. Também foi observado aumento da densidade e decréscimo do tamanho dos poros formados na superfície interna das fibras. A formação de macrovazios foi controlada pela adição de etanol. Quando n-propanol foi utilizado como aditivo, obtiveram alta permeabilidade e baixa rejeição.

Nas fibras produzidas por imersão direta, sem a distância entre a extrusora e o banho de precipitação, foi observado o fenômeno de *die swell* (deformação do perímetro interno da fibra), que é explicado pela rápida precipitação da superfície externa da membrana, não tendo tempo suficiente para acomodação da solução polimérica nas camadas mais internas. O fenômeno tende a desaparecer quando há distância entre o banho de precipitação e a extrusora, o que induz uma tensão de alongamento devido à força da gravidade.

Pós-tratamentos são utilizados por alguns autores para obter fibras anisotrópicas com pele fina isenta de defeitos, melhorando suas características morfológicas e de separação. LI *et al* (2004) sintetizaram membrana em forma de fibra oca por extrusão tripla de duas soluções de PES, como suporte e pele. Utilizaram tratamentos e recobrimento com solução de PDMS para cobrir possíveis defeitos, para aumentar as seletividades das fibras obtidas. Após o preparo, duas condições foram utilizadas para o tratamento térmico: aquecimento direto em forno a vácuo da temperatura ambiente até 75°C por 3 horas, com posterior resfriamento a temperatura ambiente. Na outra condição, as fibras foram aquecidas até 150°C a uma taxa de 1°C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora sendo, depois, resfriadas a temperatura ambiente. Após o tratamento térmico, as fibras foram dispostas em módulos e recobertas com solução de 3% em massa de PDMS.

O tratamento térmico é utilizado para promover redução do tamanho dos poros e redução da porosidade da matriz polimérica, pela indução da relaxação das cadeias poliméricas e aumento gradual de sua compactação. Entretanto, observaram baixa seletividade (0,94) à O₂/N₂ e sugeriram difusão de Knudsen, indicando que o tratamento térmico não conseguiu reduzir os defeitos da pele. Porém, com o recobrimento por PDMS, houve aumento considerável da seletividade das membranas, pois os defeitos da pele foram recobertos, predominando o mecanismo de transporte por sorção difusão.

DONGFEI *et al* (2004) estudaram aspectos morfológicos na formação de fibras ocas anisotrópicas por extrusão tripla. Utilizaram poliimida Matrimid® para a formação da pele externa da fibra e PES com poli(óxido de etileno), PEO, como aditivo, para a formação do suporte. Investigaram a influência da viscosidade da solução, espessura da membrana, temperatura de fiação e composição do líquido interno na formação de

macrovazios. Também abordaram a ocorrência de delaminação nas fibras ocas de dupla camada obtidas.

Os autores atribuíram a formação de uma estrutura sem macrovazios na pele à sua elevada viscosidade. KESTING *et al* (1989) já haviam reportado que a alta concentração de sólidos, alta viscosidade e baixa tolerância à não-solvente são três fatores importantes para a formação de membranas livres de macrovazios. Para eliminar a formação de macrovazios na camada do suporte das fibras, adicionaram na solução pequena quantidade de Matrimid[®], porém o efeito desejado não foi obtido. Com a adição de aditivo PEO na solução do suporte foi obtida a supressão da formação de macrovazios, o que foi atribuído ao caráter surfactante desse composto e à redução na velocidade de precipitação.

Os autores observaram que a utilização de mesmo solvente para pele e suporte favorece a interpenetração das soluções, não ocorrendo delaminação, apresentando morfologia porosa na interface entre as camadas. Porém, com a utilização de solventes distintos, foram observadas diferenças morfológicas entre as camadas, o que favoreceu à delaminação e densificação da interface entre as duas regiões da fibra.

Os autores definiram uma razão de redução volumétrica como variável para o acompanhamento da adesão entre as camadas. Concluíram que, se as camadas possuírem a mesma razão de redução, não haverá delaminação. Porém, se os fatores de redução do suporte e da pele forem diferentes é possível que haja delaminação (Figura 2.18).

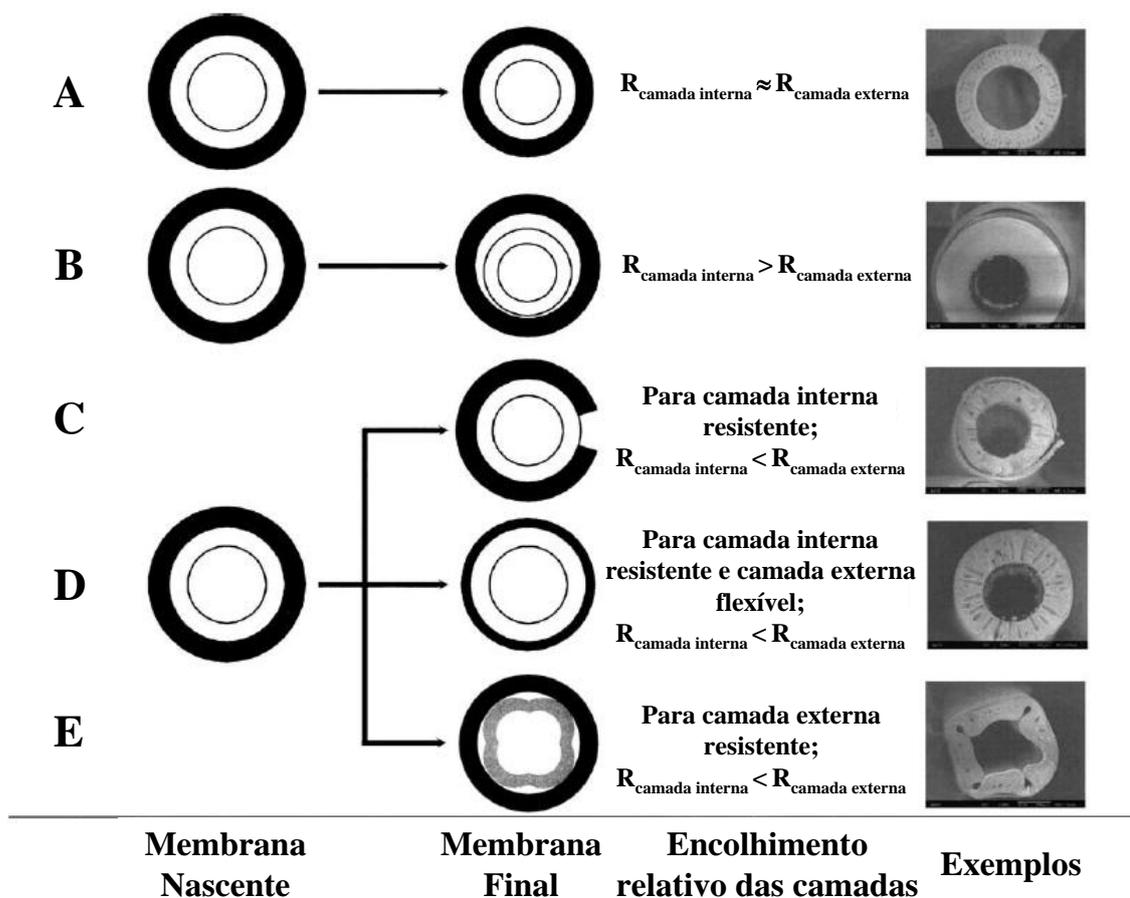


Figura 2.18 - Representação esquemática da influência da razão de encolhimento entre as camadas de soluções sobre a morfologia das fibras ocas de camada dupla resultantes. DONGFEI *et al* (2004).

DUARTE (2003) estudou a síntese de membranas de fibra oca de dupla camada por extrusão tripla de soluções de PU, para a pele, e PES, para o suporte. Na solução de PU foram adicionados sais de prata para o transporte facilitado de propeno em misturas propeno/propano. Para o sistema investigado, tetrahydrofurano (THF) foi utilizado como solvente da solução da pele e NMP como solvente da solução do suporte. Constatou-se uma interface bem definida entre as camadas, o que garantiu a integridade da pele. Quando foi utilizado NMP como solvente da pele, o mesmo utilizado na solução do suporte, foi observado mistura entre as camadas não apresentando interface claramente visível.

Constatou ainda, que a adição de NMP no líquido interno inibe o crescimento de macroporos pelo lado interno das fibras devido à manutenção da estabilidade da

solução, sem provocar maiores alterações na morfologia das fibras formadas. As fibras produzidas apresentaram baixos valores de seletividade CO_2/N_2 , que foi contornado quando vazões maiores da solução da pele foram utilizadas, o que aumenta a espessura da pele, evitando defeitos, resultando em boas seletividades.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão descritos os materiais utilizados na síntese de membranas, os métodos de obtenção de membranas planas compostas, fibras ocas simples e compostas obtidas a partir da extrusão simultânea de duas soluções poliméricas e por recobrimento por imersão. As técnicas de caracterização utilizadas também são descritas neste capítulo.

3.1. Obtenção de membranas planas

As membranas planas integrais foram obtidas a fim de se investigar as propriedades de transporte de diferentes poliuretanos, permitindo a seleção do material com melhores propriedades de transporte para a síntese da membrana na forma de fibra oca composta. Membranas planas compostas também foram preparadas por espalhamento de duas soluções poliméricas com o objetivo de estudar a adesão entre as soluções e identificar as condições adequadas para o preparo das fibras ocas compostas por extrusão simultânea.

3.1.1. Preparo das soluções poliméricas

Para o preparo das soluções de PU utilizadas no preparo das membranas integrais e na camada externa das membranas compostas, foram utilizados poliuretanos da série Elastolan® da Basf, denominados como PU 1185A10 (base éter) e PU C70A15W (base éster). Estes polímeros foram previamente secos em estufa a 60°C por, no mínimo, 24 horas. Os solventes para o preparo das soluções de PU foram tetra-hidrofurano (THF), adquirido da Vetec e N-metil-2-pirrolidona (NMP), também adquirido da Vetec. As soluções de PU foram preparadas sob agitação magnética à temperatura ambiente até completa dissolução do polímero.

No preparo da solução polimérica utilizada como suporte foi utilizada poli(éter sulfona), PES, adquirida da Basf (ULTRASON E6020). Poli(vinil pirrolidona), PVP, tipo K90, fornecido pela Fluka, foi utilizado como aditivo na solução. Neste caso, o PVP foi adicionado à solução do suporte para promover aumento da viscosidade da solução, aumento da porosidade formação de poros interconectados (TORRESTINA-SANCHEZ, 1999). Estes polímeros também foram previamente secos em estufa à 60°C por, no mínimo, 24 horas. O solvente utilizado para o preparo da solução foi NMP adquirido da Vetec.

As soluções de PES foram preparadas sob agitação mecânica e aquecimento a 60°C, em função de suas elevadas viscosidades. O aditivo só foi adicionado após completa dissolução do polímero no solvente.

O NMP foi seco em peneira molecular antes de sua utilização. Os demais solventes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. As soluções utilizadas na pele e no suporte foram mantidas em repouso por cerca de 24 horas antes de serem utilizadas para o preparo das membranas, para garantir a eliminação de bolhas de ar decorrentes da agitação.

As formulas estruturais dos polímeros e solventes utilizados no preparo das soluções estão apresentadas na Figura 3.1.

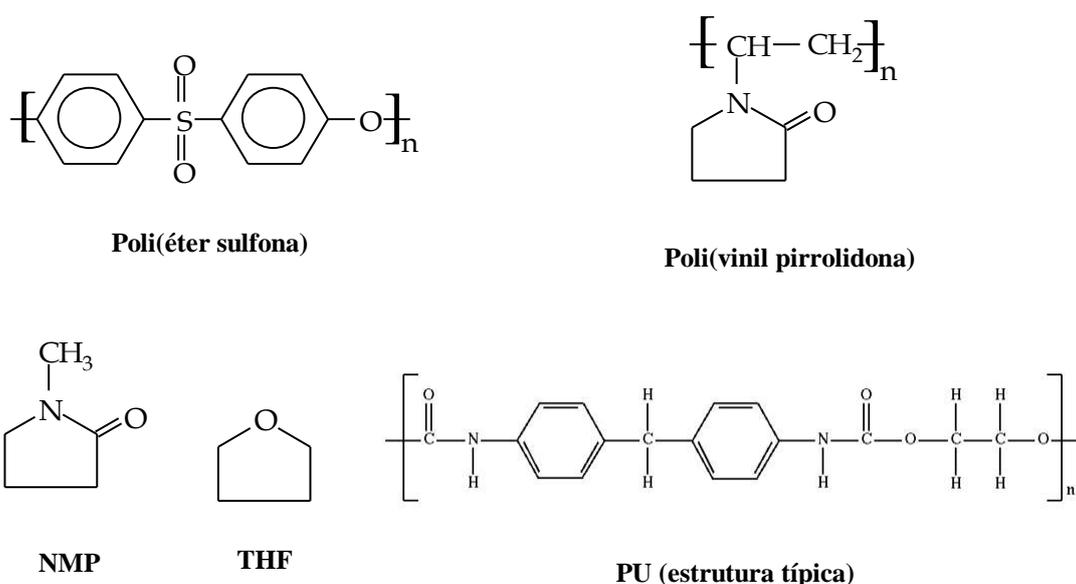


Figura 3.1 - fórmulas estruturais dos componentes utilizados no preparo das soluções

3.1.2. Membranas planas densas integrais

As membranas densas integrais de poliuretanos foram preparadas a partir de soluções em THF contendo 10% em massa do polímero. Após dissolução completa do polímero, cerca de 20 g da solução foi vertida em um recipiente de Teflon que foi disposto em uma câmara com fluxo de nitrogênio para evaporação controlada. Após cerca de 24 horas, as membranas já estavam formadas.

3.1.3. Membranas planas anisotrópicas compostas

As membranas planas anisotrópicas compostas foram obtidas por espalhamento sucessivo das soluções de PU e de PES em uma placa de vidro, utilizando dois bastões de aço inoxidável com níveis diferentes. O de menor nível (0,3 mm) foi utilizado para o espalhamento da solução do suporte e, o de maior nível (0,5 mm) para o espalhamento da solução da pele. A solução de PES foi vertida em uma placa de vidro e espalhada com um dos bastões. Em um nível superior, a solução de PU foi vertida e espalhada por outro bastão, como mostra a Figura 3.2.

Após o espalhamento, os filmes formados ficavam expostos ao ambiente durante diferentes períodos de tempo e, em seguida, imersos em banho de precipitação constituído por água microfiltrada. Após o desprendimento do filme formado da placa de vidro, o que caracteriza a precipitação total, as membranas foram colocadas em banho de água a 60°C por 24 horas, sendo então submetidas à secagem por troca de solventes. Esse procedimento visa minimizar o colapso dos poros pela saída de água, e consiste da imersão em banho de etanol, adquirido da Vetec, por 3 horas, e em banho de n-hexano, também adquirido da Vetec, por mais 3 horas. Após a troca de solvente, as membranas eram deixadas secar ao ambiente.

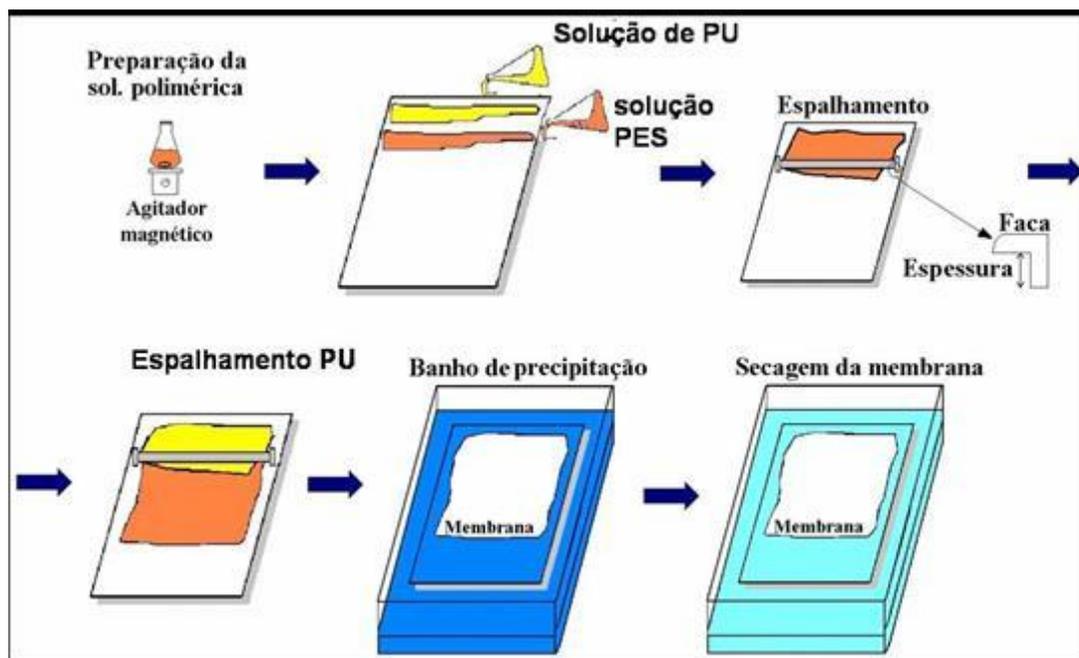


Figura 3.2 - Esquema do preparo de membranas por espalhamento sucessivo de duas soluções poliméricas.

Nas membranas compostas, a solução de PU continha 10% m/m quando THF foi utilizado como solvente. No caso de NMP como solvente, utilizou-se concentrações de PU de 10% e 20% m/m. A solução do suporte foi sempre a mesma em todas as condições investigadas e com concentração semelhante à outros trabalhos já desenvolvidos no Laboratório de Separação com Membranas, com concentração de 20% m/m de PES, 7% m/m de PVP e 73% m/m de NMP (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Condições de síntese de membranas planas

Condição	Solução do suporte	Solução da pele		Banho
		PU (% m/m)	Solvente	
1		10	THF	
2	PES/PVP/NMP (20%/7%/73%)	10	NMP	Água
3		20	NMP	

Para todas as composições utilizadas o filme obtido foi imerso em banho de não-solvente imediatamente após o espalhamento das soluções, ou após exposição ao ambiente entre 1 a 3 min. A metodologia descrita neste trabalho é similar a utilizada no trabalho de DUARTE (2003).

3.2. Obtenção de membranas de fibra oca

As membranas na forma de fibras ocas podem ser preparadas por várias técnicas, sendo a que possibilita maior flexibilidade em termos de morfologia é a técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão. Nesta técnica, uma solução polimérica é extrusada em direção a um banho contendo um não solvente que promove a precipitação. A extrusora possui orifícios circulares concêntricos por onde escoam a solução polimérica e um líquido interno que visa evitar o colapso da solução polimérica, agindo também como uma frente de precipitação interna. Em muitos casos, a extrusora apresenta um terceiro orifício mais externo por onde escoam a solução da pele, para extrusão de fibra oca com dupla camada.

3.2.1. Membranas na forma de fibras ocas compostas por extrusão tripla

As membranas na forma de fibras ocas compostas foram obtidas pela técnica de inversão de fases por imersão-precipitação utilizando extrusão tripla (Figura 3.3). Para isso, foi utilizada uma extrusora com três orifícios, para o escoamento do líquido interno, da solução do suporte, e da solução da pele. As soluções utilizadas para a produção das fibras ocas foram as mesmas usadas na produção de membranas planas, com exceção da solução de PU contendo NMP como solvente.

Antes que as fibras pudessem ser produzidas, a solução do suporte foi vertida em um tanque hermeticamente fechado, no qual havia uma fina tela de aço inoxidável, localizada na base do tanque. Essa tela funcionava como filtro para reter possíveis partículas estranhas à solução, que pudessem causar entupimento da extrusora ou problemas nas fibras ocas produzidas. Foi utilizada pressão equivalente a 6 bar para

forçar a passagem da solução pela tela de aço inoxidável e conduzi-la através de uma mangueira tipo poliflo[®] ao tanque de fiação. Para a solução da pele e do líquido interno não foi necessário o mesmo procedimento.

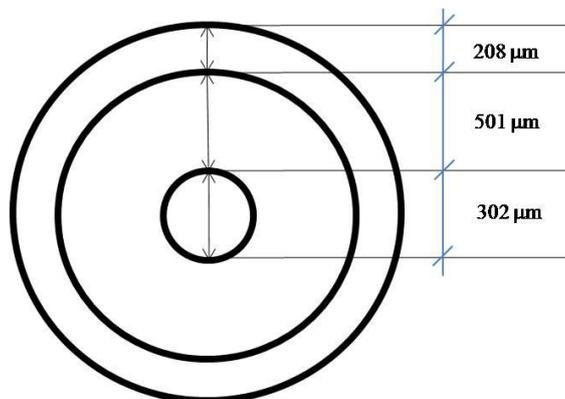


Figura 3.3 - Representação esquemática da seção transversal da matriz da extrusora tripla e suas dimensões

As soluções dispostas nos tanques de fiação foram pressurizadas para a extrusão através da extrusora. No caso do líquido interno foi utilizada uma bomba de velocidade variável. A Figura 3.4 mostra um esquema simplificado do equipamento de extrusão.

Algumas variáveis inerentes às condições de síntese das fibras ocas podem influenciar as morfologias encontradas. Entre estas, a distância entre a saída da extrusora e o banho de precipitação (DEB) afeta o tempo de exposição da solução ao ambiente; a vazão da solução do suporte influencia a espessura da parede e a dimensão da fibra; a vazão da solução da pele afeta a espessura da pele formada; a vazão do líquido interno influencia a cinética de precipitação e a espessura do suporte; a velocidade de recolhimento das fibras influencia a tensão aplicada nas fibras e, conseqüentemente, o tempo de exposição e a espessura.

Na Tabela 3.2, estão contidas as informações sobre as condições utilizadas na produção de fibras ocas compostas.

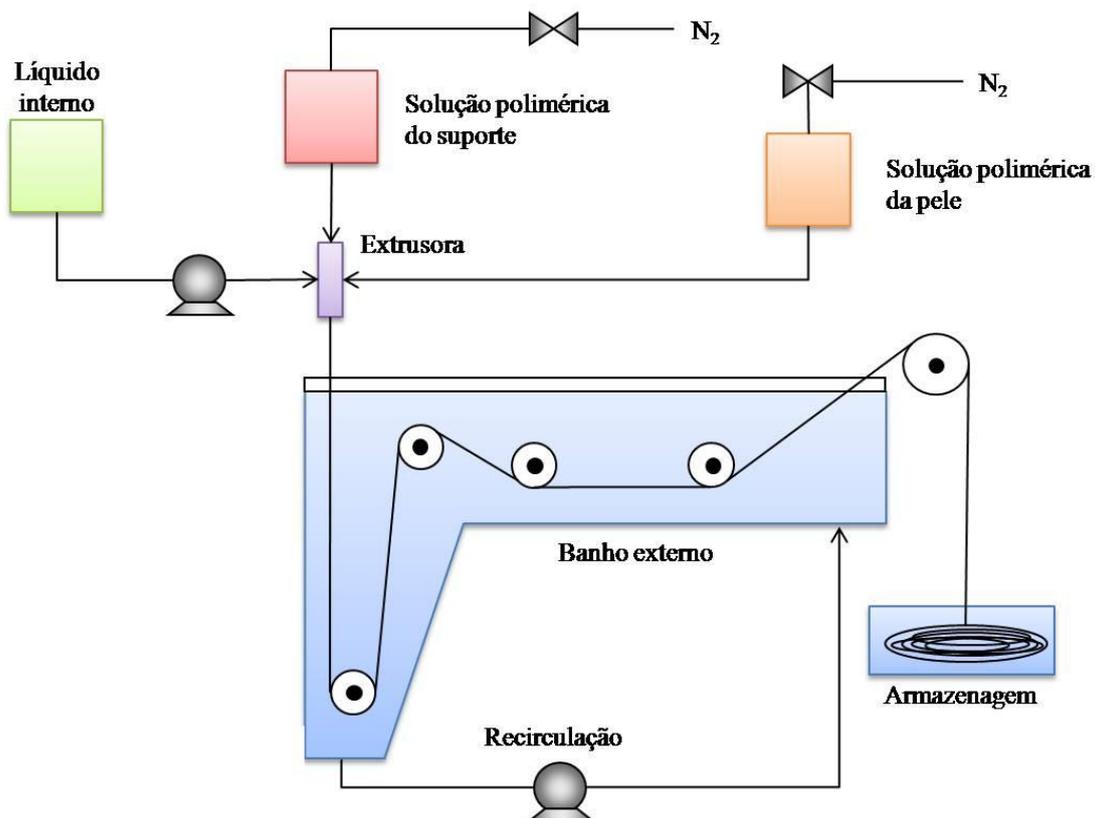


Figura 3.4 - Representação esquemática do equipamento de fiação

Tabela 3.2 - Condições de síntese de fibras ocas compostas

Solução da pele (% m/m)	Solução do suporte (% m/m)	Líquido interno (% m/m)	DEB
PU/THF (10/90)	PES/PVP/NMP (20/7/73)	H ₂ O	4 cm
			10 cm
		NMP/H ₂ O	4 cm
		(50/50)	10 cm
		NMP/H ₂ O	4 cm
		(70/30)	10 cm
		NMP/PVP/H ₂ O	4 cm
		(50/7/43)	10 cm

Em todas as condições de síntese, as fibras foram produzidas em dois diferentes valores de DEB: 4 cm e 10 cm. A vazão mássica da solução do suporte, da pele e do

líquido interno foram ajustadas para se obter condições de fiação estáveis. Cabe lembrar que o limite de solubilidade de PU em THF é em torno de 10% m/m, o que justifica não ter sido utilizada concentrações maiores na solução da pele.

Em uma condição de fiação se utilizou também uma câmara de convecção forçada para promover evaporação do componente volátil da pele, como mostra a Figura 3.5. A câmara consistia em um tubo de poli(tereftalato de etileno), PET, com aproximadamente 8 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. A câmara foi posicionada de modo que a parte superior do tubo ficasse encaixada na extrusora, mantendo-a a 10 cm de distância do banho, e a parte inferior submersa no banho de não-solvente. Um orifício estava posicionado na parte superior para entrada do gás N_2 . Um tubo posicionado dentro do tubo de PET permanecia acima do nível do banho ligando-o à parte exterior, para que pudesse ocorrer fluxo de N_2 .

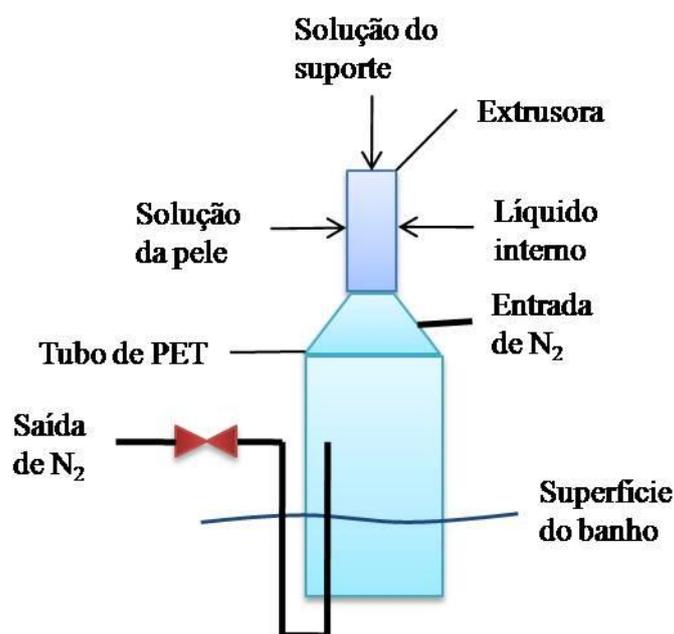


Figura 3.5 - Representação esquemática da câmara de convecção forçada

3.2.2. Membranas na forma de fibras ocas compostas por recobrimento

Para eliminar possíveis defeitos na pele das membranas previamente obtida por extrusão tripla, já com a pele de PU, utilizou-se recobrimento por imersão em solução

diluída de poli(dimetil siloxano), PDMS, 5% m/m, em 2,2,4-trimetilpentano (Isoctano). Durante a imersão na solução de PDMS, aplicou-se vácuo no lado interno das fibras, por aproximadamente 2 minutos, para melhor incorporação da solução nos poros e defeitos superficiais. Após este período a fibra era removida com velocidade controlada. Segue-se, então, a etapa de evaporação de solvente, na qual as fibras foram mantidas em capela para evaporação lenta do solvente. Esta etapa tem que ser bem controlada, caso contrário defeitos superficiais poderão ser formados. O equipamento utilizado para obtenção de fibras compostas por imersão encontra-se representado esquematicamente na Figura 3.6.

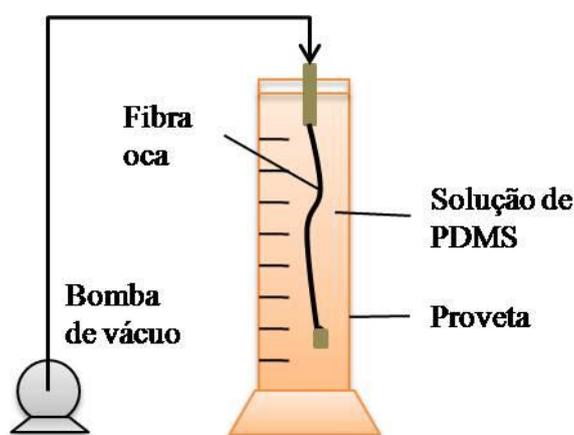


Figura 3.6 - Representação esquemática do equipamento utilizado no recobrimento de fibras compostas

3.2.3. Membranas na forma de fibras ocas integrais

O processo utilizado para obtenção de fibras ocas integrais é similar ao descrito para a obtenção de fibras ocas compostas, sem a extrusão da solução de PU como pele. A Tabela 3.3 apresenta as condições utilizadas na obtenção de fibras ocas integrais.

Devido às dificuldades encontradas na estabilização da fiação, as membranas em forma de fibra oca produzidas com vazão mássica de 2 g/min para a solução polimérica do suporte não foram sintetizadas utilizando líquido interno contendo 70% de NMP em água.

Tabela 3.3 - Condições de síntese de fibras ocas integrais

Solução do Suporte	Vazão da solução de suporte	Líquido interno	DEB
		% m/m (NMP/PVP/H ₂ O)	
PES/PVP/NMP (20/7/73)	3 g/min.	0/0/100	10 cm
		50/0/50	
		70/0/30	
		50/7/43	
		70/7/23	
		2 g/min.	
	2 g/min.	50/0/50	
		50/7/43	

3.3. Confeção do módulo de permeação

Na confecção do módulo de permeação, as fibras ocas compostas foram dispostas longitudinalmente em um tubo de acrílico e suas extremidades coladas com resina epóxi (adesivo Araldite 24Hs – Vantico). O módulo foi preparado com 12 fibras devido à limitação do volume interno do tubo. As fibras foram dispostas de modo que ficavam separadas umas das outras com o auxílio de uma tela plástica perfurada, na qual as fibras eram encaixadas para, então, serem coladas nas extremidades do módulo. A Figura 3.7 exibe o esquema do módulo de permeação.

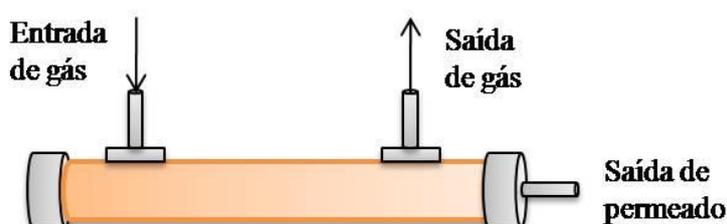


Figura 3.7 - Esquema do módulo de permeação gasosa

3.4. Caracterização das membranas

As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise detalhada das morfologias obtidas e por permeação de nitrogênio (N_2) e dióxido de carbono (CO_2) para avaliação do desempenho das mesmas. Depois de confeccionado o módulo de permeação, foi feito teste com mistura de gases contendo 89% CH_4 , 10% CO_2 e 1% H_2S .

3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

As membranas foram caracterizadas quanto à morfologia por MEV, utilizando o microscópio QUANTA 200 da FEI Company. As seções transversais das amostras foram preparadas partindo-se as membranas em nitrogênio líquido para evitar deformações mecânicas. A superfície externa das membranas também foi caracterizada. As amostras foram fixadas em um suporte e recobertas com uma camada de ouro de 30 nm de espessura em uma câmara de metalização JEOL JFC 1500.

3.4.2. Permeação de N_2 e CO_2

As membranas compostas e integrais de PU foram caracterizadas por permeação de N_2 e CO_2 puros a fim de se avaliar o desempenho e para verificar a existência de defeitos superficiais na pele das membranas obtidas em diferentes condições de síntese. As amostras eram colocadas em uma célula, onde a alimentação era mantida a pressão constante de um determinado gás. Devido ao processo de permeação, a pressão do lado do permeado é modificada naturalmente, sendo sua variação detectada por um transdutor de pressão e mostrada como um sinal de corrente com variação de 4 a 20 mA. A Figura 3.8 mostra a representação esquemática dos sistemas utilizados.

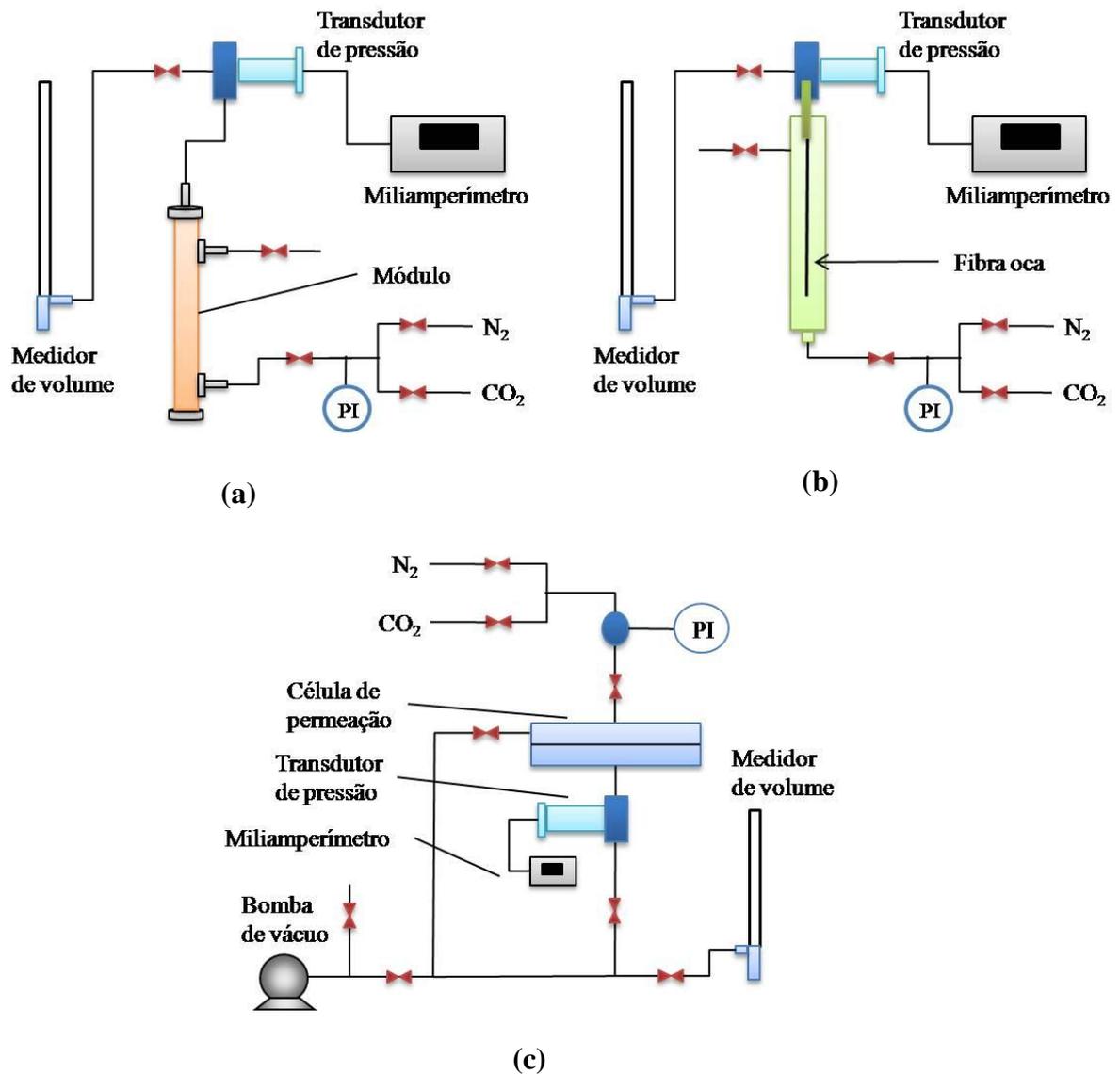


Figura 3.8 – Representação esquemática do sistema de permeação para (a) módulo, (b) Fibras ocas, (c) Membranas planas.

Antes de qualquer experimento ser feito, o sistema era mantido sob vácuo para remoção de gases residuais. Em seguida, o gás de interesse era permeado pela membrana por alguns minutos, antes de se iniciar as medidas. Os valores do coeficiente de permeabilidade (P/l) das membranas testadas foram calculados, considerando comportamento ideal para o gás no lado do permeado. As equações 3.1, 3.2 e 3.3, mostram o cálculo envolvido na determinação do coeficiente de permeabilidade.

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{l}{A} = \frac{dn}{dt} \left(\frac{T_{(CNTP)} R}{P_{(CNTP)}} \right) \frac{l}{A} \quad (3.1)$$

Onde A é a área de permeação da membrana, R, a constante dos gases, P e T, a pressão e a temperatura nas CNTP e V, o volume de gás.

A variação do número de moles (dn/dt) pode ser calculada conhecendo-se o volume do lado do permeado, Vs:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dP}{dt} \frac{Vs}{T_{(AMB)} R} \quad (3.2)$$

Onde $T_{(AMB)}$ é a temperatura nas condições de operação. A substituição de (3.2) e (3.2) na equação da primeira lei de Fick resulta em:

$$\frac{P}{l} = \frac{dp}{dt} \left(\frac{Vs}{A \Delta p} \right) \left(\frac{T_{(CNTP)}}{T_{(AMB)} P_{(CNTP)}} \right) \quad (3.3)$$

Desta forma, a permeabilidade pode ser determinada a partir do fluxo permeado através da membrana (quantidade do permeante i por unidade de tempo e área), sendo conhecidos os valores da espessura l da membrana e da diferença de pressão parcial através da mesma.

Para o tratamento dos resultados obtidos, o sistema foi previamente calibrado relacionando assim, o valor da corrente (S) com o valor da pressão no lado do permeado (P), convertendo os dados de (dS/dt) em (dP/dt). O volume do lado do permeado deve ser conhecido e considerado constante para qualquer gás nas CNTP.

3.4.3. Permeação de mistura de gases

As fibras ocas de melhor desempenho foram dispostas em um módulo, como descrito no Item 3.3. Para eliminar quaisquer defeitos ou uniformidades presentes na pele das fibras ocas compostas, o módulo foi submetido ao processo de recobrimento das fibras por solução de PDMS 5% m/m em Isoctano. Foi mantido um fluxo constante de solução de PDMS interno ao casco do módulo e externo às fibras. No lado do permeado, foi mantido vácuo constante por aproximadamente 10 min., tempo total do processo de recobrimento (Figura 3.9).

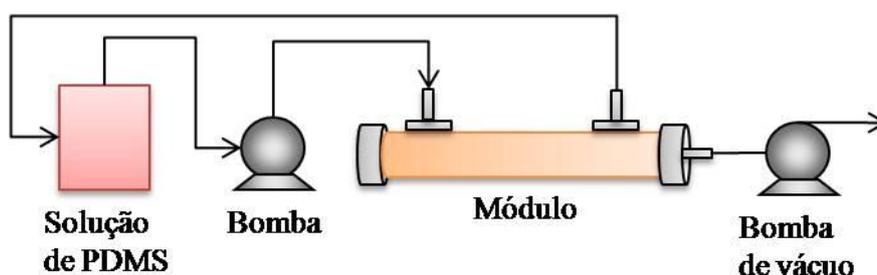


Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de recobrimento de fibras internamente ao módulo

O módulo era, então, deixado 24 horas em bancada para completa evaporação do solvente da solução de PDMS e em estufa a 60 °C por aproximadamente 3 horas. A partir desse procedimento, o módulo era disposto no sistema de permeação da mistura de gases como mostrado na Figura 3.10. Essa mistura contém 89% de CH₄, 10% de CO₂ e 1% de H₂S, como já dito anteriormente.

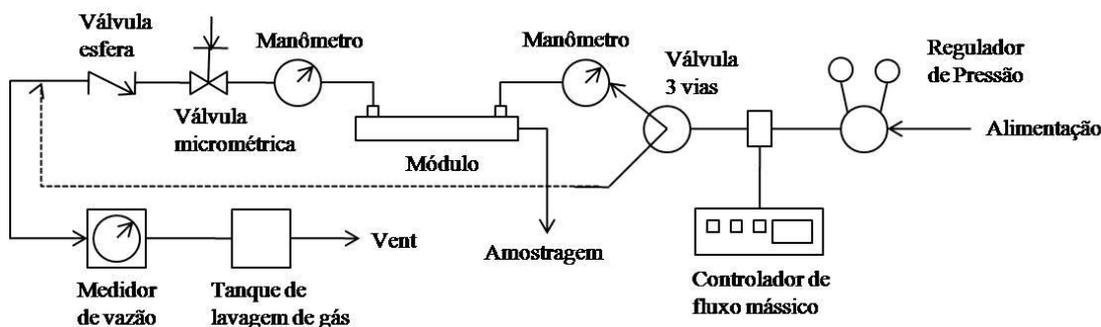


Figura 3.10 – Representação esquemática do sistema de permeação de mistura de gases

Foi utilizado um controlador de fluxo mássico para manter constante um fluxo de 50 mL/min. Para isso, o controlador foi calibrado previamente e, o fluxo, observado em um medidor de vazão. Tal procedimento foi necessário, para manter constante a concentração de gás dentro do módulo de permeação. A pressão do sistema foi mantida constante em 2 bar durante toda a operação, sendo observada pelos manômetros de entrada e saída do módulo e controlada pela válvula micrométrica. Após passar pelo módulo, o gás entra em um tanque de lavagem de gás, contendo solução de soda cáustica e, então, liberado ao ambiente.

Antes de qualquer amostragem ser feita, deixava-se permear a mistura de gases, por aproximadamente 10 minutos. Só então, as amostras eram recolhidas em seringas de 60 mL devidamente vedadas, armazenadas em recipiente resfriado e levadas para análise por cromatografia gasosa. O tempo de cada amostragem era em torno de 2 horas, tempo necessário para recolher um volume de 40 mL de permeado.

Por razão de segurança, devido à toxicidade do gás de trabalho, todo o sistema de permeação de mistura foi avaliado quanto a vazamentos e, na sala onde foi instalada a aparelhagem, foi mantido uma câmera de vídeo para monitoração, máscara para gases ácidos e um detector multigás pessoal tipo GasAlertMicroClip modelo MC-XWHM-Y-NA-00 da BW Technologies para monitoração da concentração de H_2S , O_2 e gases combustíveis no ambiente. A temperatura do ambiente de operação foi controlada em torno de 22°C.

3.4.4. Análise por cromatografia a gás

Recolhido o gás permeado, este é então levado para análise em cromatógrafo a gás, modelo CLARUS 600 CG-MS da Perkin Elmer. A amostra foi injetada através de uma válvula de 6 vias com quantidade fixada de 250 μL . A coluna utilizada para a separação era uma Plot-Q de 30 metros de comprimento e 0,53 mm de diâmetro. A temperatura do injetor estava fixada em 100°C enquanto a temperatura do detector (TCD) estava fixa em 200°C. Como gás de arraste foi utilizado o hélio (He) a uma vazão de 8 mL/min. A temperatura do forno foi ajustada a 60°C durante 2 minutos, sendo utilizado uma rampa de aquecimento que levou à temperatura de 100°C a uma taxa 20°C por minuto, permanecendo nessa temperatura até o final da análise. O tempo total da corrida foi de 6 minutos, suficiente para a identificação dos picos esperados. As curvas de calibração para os gases utilizados são mostrados no Anexo: Curvas de calibração.

4. Resultados obtidos e discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos no preparo de membranas integrais e compostas, bem como a análise sobre a viabilidade e desempenho das membranas obtidas por espalhamento simultâneo das soluções da pele e do suporte. As membranas planas e as fibras ocas foram caracterizadas por MEV e suas propriedades de transporte avaliadas.

4.1. Membranas planas densas

Membranas planas densas isotrópicas foram obtidas por evaporação controlada de solvente, utilizando poliuretanos com base éster ou base éter a fim de se obter uma avaliação preliminar do desempenho do material para ser utilizado como camada seletiva em membranas compostas. Nas soluções, foi utilizada uma concentração de polímero de 10% m/m em THF. Essas membranas foram caracterizadas por permeação de N₂ e CO₂ na temperatura de 22°C. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Medidas de permeabilidade e seletividade para membranas integrais densas de PU

	P_{N₂} (Barrer)	P_{CO₂} (Barrer)	α_{CO₂/N₂}
PU base éster	2,57	94,31	36,63
PU base éter	1,47	42,85	29,07

1 Barrer = 1.10⁻¹⁰ cm³.cm/cm².s.cmHg

Como mostrado na tabela acima, membranas de PU com base éster obtiveram maiores valores de permeabilidade e seletividade para os gases testados. De acordo com o trabalho de WOLIŃSKA-GRABCZYK *et al* (2007), membranas de poliuretanos possuem seu desempenho diretamente relacionado com suas temperaturas de transição vítrea, sendo que, quanto menor a temperatura de transição vítrea do material, mais elevada será a permeabilidade. Ainda de acordo com este trabalho, membranas de

poliuretanos com base éster, possuem menor temperatura de transição vítrea, garantindo uma maior mobilidade segmental das cadeias. o que justifica os resultados obtidos (Tabela 4.2). A maior seletividade foi obtida com membrana de PU com base éster, e pode ser atribuída à melhor afinidade do CO₂ com grupos éster dos poliuretanos, facilitando sua solubilidade na matriz polimérica e levando a maiores valores para a seletividade.

Tabela 4.2 – Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para PU com base éster e PU com base éter

PU	Tg (°C)	Dureza (Shore A)
PU base éster	-43,0	70
PU base éter	-26,6	85

Os resultados de permeação de gás das membranas planas integrais de PU serviram para a seleção do material mais adequado para ser utilizado na camada seletiva das membranas anisotrópicas compostas, assim como também servem como base na análise de desempenho das membranas compostas. As análises da morfologia e das propriedades de transporte obtidos com as membranas compostas serão descritos a seguir.

4.2. Membranas planas de dupla camada

Os resultados obtidos para membranas de PU compostas serão apresentados e, em cada caso, as morfologias obtidas são discutidas em termos do fluxo de solvente entre as soluções poliméricas e o banho de precipitação.

4.2.1. Membranas planas produzidas com NMP na solução da pele

Nesta etapa, foi realizado o preparo de membranas compostas por espalhamento simultâneo das soluções da pele, contendo 10% ou 20% m/m de PU, e do suporte contendo PES/PVP/NMP = 20/7/73 m/m/m, com precipitação em água.

A Figura 4.1 mostra a representação esquemática das possíveis sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar, durante a exposição do filme duplo ao ambiente e nos instantes iniciais de sua precipitação em água.

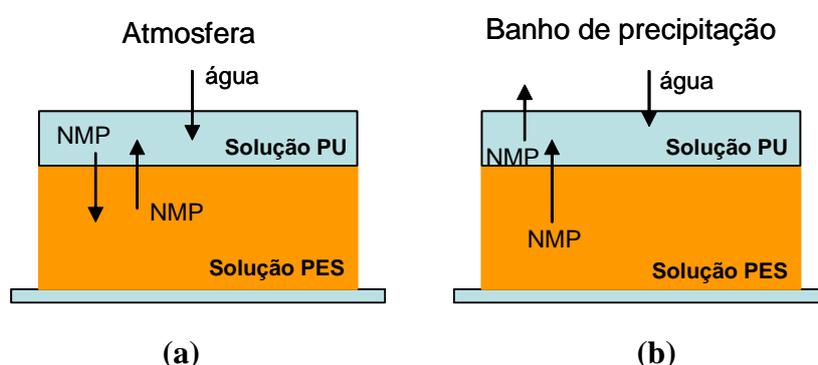


Figura 4.1 - Representação esquemática dos possíveis sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar (a) durante a exposição dos filmes ao ambiente e (b) nos instantes iniciais da imersão no banho em água.

Quando os filmes são expostos ao ambiente antes da imersão, o fluxo de NMP da solução da pele para o ambiente pode ser considerado nulo, pois sua volatilidade é muito reduzida. Em função da diferença de concentração de NMP entre as camadas da pele e do suporte, antes da imersão, é possível que ocorra fluxos de NMP da solução do suporte para a solução da pele ou vice-versa. Para ambas as soluções de pele avaliadas, contendo 10 ou 20% m/m de PU, a concentração de NMP na solução da pele é maior que na solução do suporte, sendo assim, espera-se que haja predominância do fluxo de NMP da solução da pele para a de suporte. Considera-se nulo o fluxo difusivo do polímero para o sistema avaliado.

Durante a etapa de exposição ao ambiente, pode ocorrer absorção de água proveniente da atmosfera, resultando em um fluxo de água em direção a solução. Esse fluxo favorece a aproximação das camadas superiores da solução da região onde ocorre

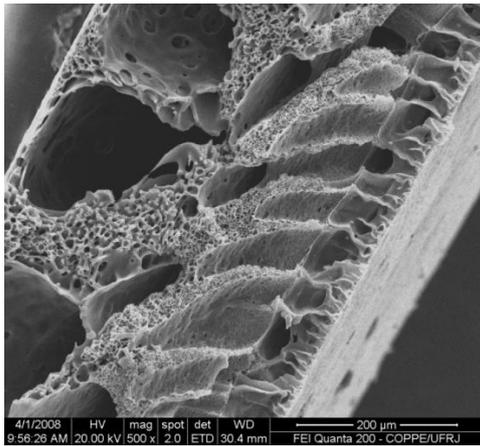
a separação de fases, acelerando a precipitação dessas camadas no momento da imersão no banho e podendo favorecer a formação de poros na superfície das membranas.

Após imersão em banho de não-solvente, em função dos gradientes de concentração e da elevada afinidade entre NMP e água, espera-se que ocorra um fluxo de água do banho de precipitação para a solução da pele e um fluxo de NMP no sentido contrário. Este efeito faz com que ocorra a inversão no sentido do fluxo de NMP, presente na etapa anterior de exposição.

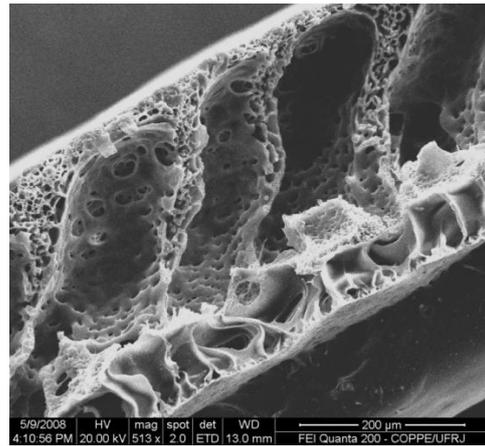
Na Figura 4.2 estão representadas as fotomicrografias das seções transversais das membranas produzidas a partir do espalhamento simultâneo das soluções do suporte e da pele de PU com base éter e base éster.

A análise das fotomicrografias da Figura 4.2 revela que há adesão entre as camadas da pele e do suporte sem que haja interpenetração muito significativa. A interface entre as camadas é claramente visível e a morfologia da membrana apresenta macroporos em ambas as camadas. A presença da camada de PU intensifica a resistência à transferência de massa entre o banho e o filme, promovendo um maior crescimento dos macroporos na camada de PES das membranas precipitadas instantaneamente e após 2 minutos de exposição ao ambiente.

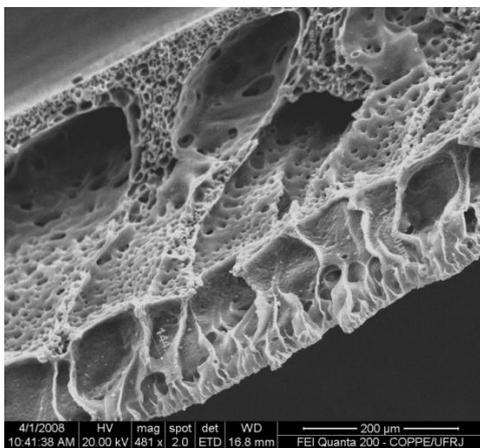
Devido à baixa volatilidade do NMP, durante a etapa de exposição ao ambiente, ocorre absorção de não-solvente da atmosfera pela solução polimérica da pele. Isso favorece a precipitação na interface filme/ar atmosférico antes da imersão do filme no banho de precipitação. Somado a isso, a alta compatibilidade entre NMP e água presente no banho de precipitação reduz a região de miscibilidade do sistema polimérico com conseqüente aumento da região instável onde ocorre separação de fases líquido-líquido. O alto fluxo de saída de solvente presente na solução da pele, que está em contato com o banho de não-solvente, favorece a precipitação instantânea, fazendo com que o caminho de precipitação passe pela região de duas fases, com conseqüente formação de macroporos na camada da pele.



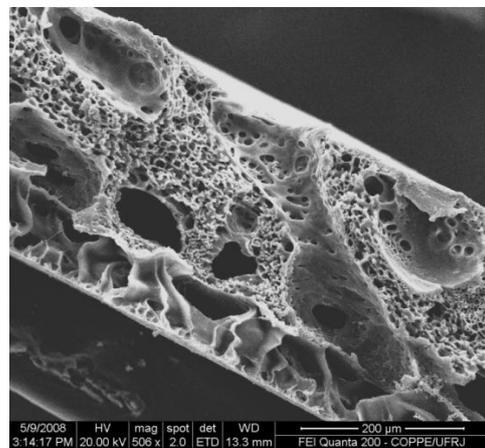
(a1)



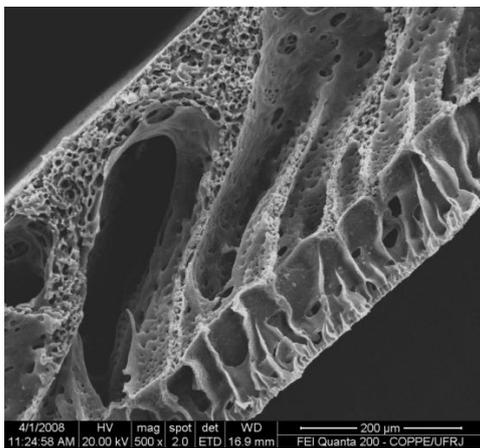
(a2)



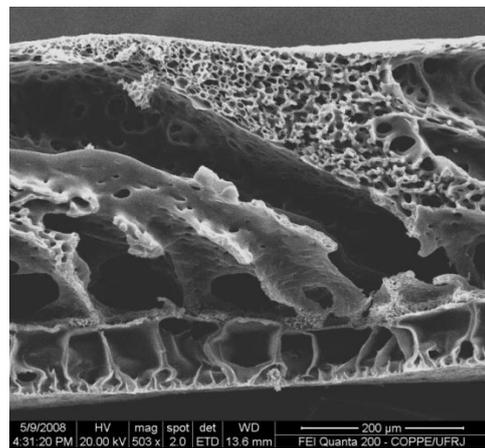
(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

Figura 4.2 – Fotomicrografias das seções transversais das membranas compostas obtidas a partir das soluções de PU/NMP contendo 10% m/m de PU e de PES/PVP/NMP precipitadas em água. (a) 0 min. (b) 1 min. (c) 2 min. (1) PU com base éter, (2) PU com base éster.

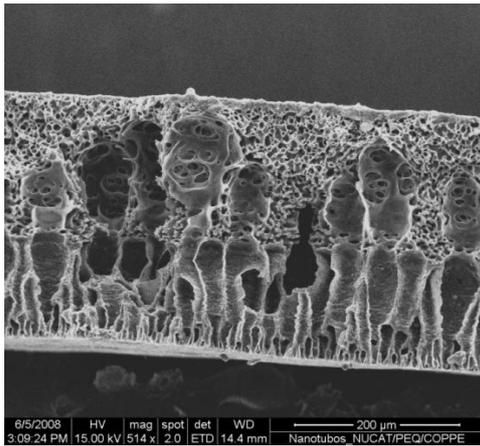
Na Figura 4.3 estão representadas as fotomicrografias das seções transversais das membranas compostas obtidas a partir de solução da pele de PU/NMP contendo 20% m/m de PU, precipitadas em água e expostas ao ambiente.

Os fenômenos envolvidos na formação dessas membranas são os mesmos envolvidos nas membranas citadas anteriormente, porém o aumento da concentração de PU na solução da pele implica em uma maior resistência ao transporte entre o banho e as soluções. Desta forma, o efeito do fluxo de solvente da pele para o suporte torna-se mais acentuado, aumentando a concentração de NMP na solução do suporte, favorecendo, assim, a interpenetração das soluções da pele e do suporte, conforme evidenciado na morfologia das membranas com até 1 minuto de exposição. Para tempos de exposição maiores, a formação de macrovazios não foi tão pronunciada e se observa uma região porosa constituída por células fechadas.

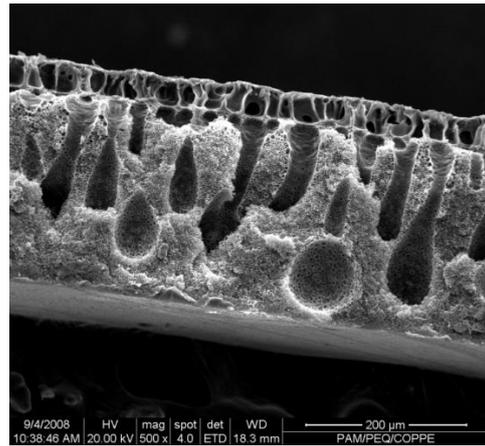
Para membrana composta contendo PU com base éster, observa-se para o suporte o crescimento de macroporos a partir da interface entre as soluções. Macroporos também foram obtidos na camada da pele, exceto quando a membrana foi precipitada após 1 minuto de exposição ao ambiente. Observou-se a formação de uma fina pele de PU, o que leva a crer que a relação entre os fluxos de NMP entre a pele e o suporte leva a uma redução da concentração de polímero.

O aumento da concentração de PU na solução da pele, a princípio, permite que uma camada mais espessa seja formada na pele da membrana composta. Entretanto, como já dito anteriormente, a alta interação entre NMP e água induz a precipitação da interface instantaneamente. Essa precipitação aumenta a resistência à transferência de massa entre o banho e as camadas internas do filme, facilitando o crescimento de núcleos da fase pobre em polímero, formando uma pele espessa e com presença de macroporos.

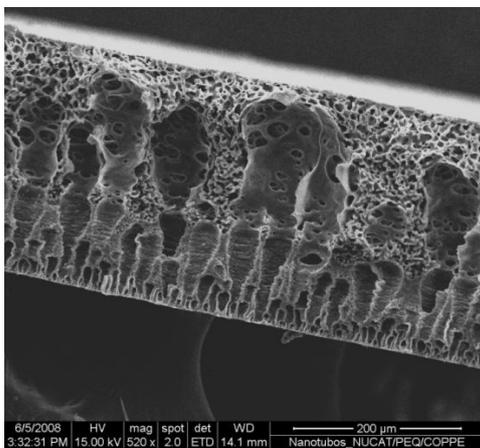
As membranas compostas contendo PU com base éster, imersas no banho de precipitação após 3 minutos de exposição ao ambiente, apresentaram partes com delaminação entre pele e suporte. Isso pode ser decorrente da intensificação do fluxo de solvente da pele para o suporte durante a etapa de exposição ao ambiente, ocasionando uma diferença na velocidade de precipitação das camadas, prejudicando a aderência entre as mesmas.



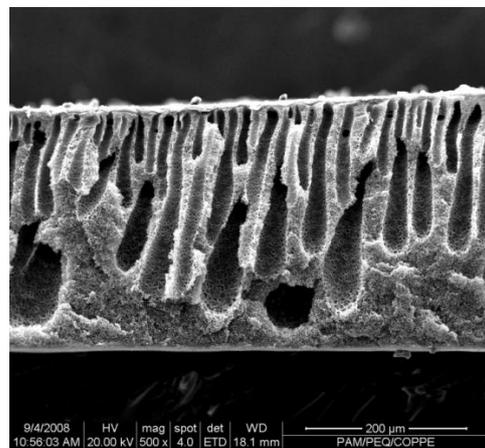
(a1)



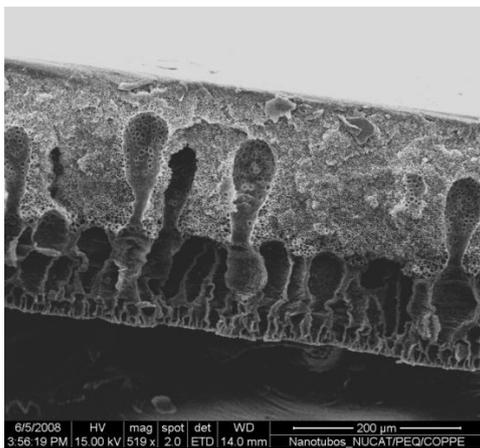
(a2)



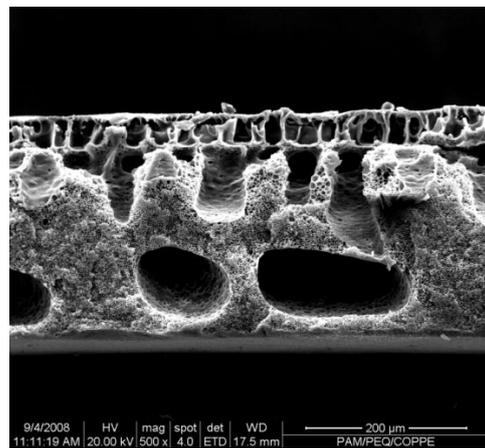
(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

Figura 4.3 - Fotomicrografias das seções transversais das membranas compostas obtidas a partir das soluções de PU/NMP contendo 20% m/m de PU e de PES/PVP/NMP precipitadas em água. (a) 0 min. (b) 1 min. (c) 2 min. (1) PU com base éter, (2) PU com base éster.

4.2.2. Membranas planas produzidas com THF na solução da pele

Nesta etapa, foi realizado o preparo de membranas compostas por espalhamento simultâneo das soluções de PU/THF com 10% de PU e do suporte (PES/PVP/NMP = 20/7/73 m/m/m) com precipitação em água.

Na Figura 4.4, são mostrados os diferentes sentidos esperados para os fluxos dos compostos de baixa massa molar durante a exposição dos filmes ao ambiente e nos instantes iniciais de sua precipitação em água.

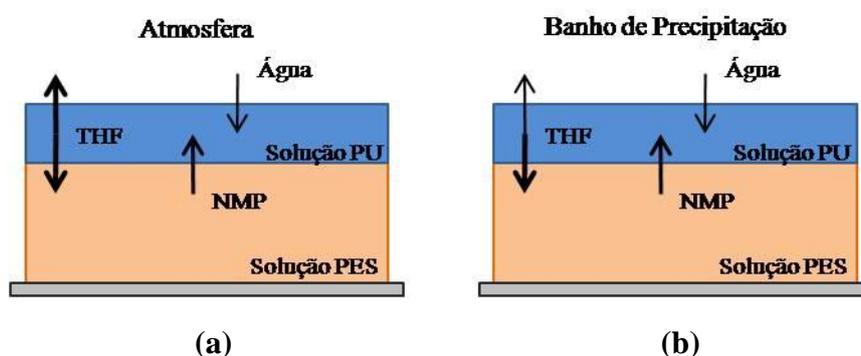


Figura 4.4 - Representação esquemática dos possíveis sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar (a) durante a exposição dos filmes ao ambiente e (b) nos instantes iniciais da imersão no banho em água

Quando os filmes das membranas compostas são expostos ao ambiente por diferentes tempos antes da imersão, ocorre a evaporação preferencial do THF contido na solução da pele. Isso favorece a formação de uma região mais concentrada em polímero na superfície superior dos filmes, podendo estabilizar as camadas abaixo da interface entre o banho de precipitação e da solução da pele. Durante a etapa de exposição, ainda devem ocorrer fluxos de THF para a solução do suporte e de NMP para a solução da pele, estabilizando a região próxima a interface entre as camadas da membrana, possibilitando maior tempo para que ocorra interpenetração, facilitando a adesão entre essas camadas.

Após a imersão é possível que haja um fluxo de THF da solução de PU para a solução de PES. Em comparação com NMP, este interage mais fracamente com a água. Ao mesmo tempo, devido ao gradiente de concentração apresentado entre as fases, pode

haver um fluxo de NMP para a solução de PU. A diferença de concentração de THF entre o meio precipitante e o filme polimérico favorece a saída desse solvente em direção ao banho de precipitação, tendendo a instabilizar a solução da pele. Da mesma forma dos sistemas anteriores, todos os possíveis fluxos difusivos de polímero entre as fases são considerados nulos.

As fotomicrografias das seções transversais das membranas planas produzidas com THF na solução da pele precipitadas em água, a diferentes tempos de exposição, podem ser vistas na Figura 4.5.

A morfologia da membrana obtida a partir da solução de PU/THF, com base éter, com tempo nulo de exposição ao ambiente é bem distinta da membrana obtida na mesma condição de exposição, mas com a solução da pele contendo NMP e das demais membranas contendo THF e obtidas com diferentes tempos de exposição. Provavelmente, isso se deve à fraca interação entre o THF e água, o que favorece o fluxo de THF para o seio da solução do suporte. O baixo fluxo de THF em direção ao banho de precipitação causa precipitação com atraso na camada da pele, o que leva a solução diretamente à região de efeitos viscosos sem passar pela região de separação de fases, favorecendo a formação de uma camada densa, própria para separação de gases. O mesmo acontece para membranas feitas a partir da solução de PU/THF com base éster nos tempos de exposição de zero a dois minutos. Porém, na membrana precipitada em tempo nulo, uma maior resistência à transferência de massa entre a solução do suporte e o banho de precipitação foi ocasionada pela formação de uma pele densa, o que favoreceu o crescimento e nucleação da fase pobre em polímero na parte inferior da camada do suporte, com formação de macrovazios nessa região.

O aumento do tempo de exposição ao ambiente das membranas obtidas com pele de PU com base éter favorece a evaporação de THF causando uma maior concentração de polímero na camada mais externa da pele e rápida precipitação da interface. Neste caso, a transferência de massa entre o banho e o filme é reduzida, facilitando o crescimento de núcleos da fase diluída. O fluxo de NMP para a solução de PU pode também contribuir para esse crescimento de macroporos, já que o NMP é miscível em THF, portanto, podendo diluir a solução de PU, mantendo-a estável por maior tempo. Na membrana com pele de PU com base éster, esse efeito só é observado em tempos mais longos de exposição ao ambiente.

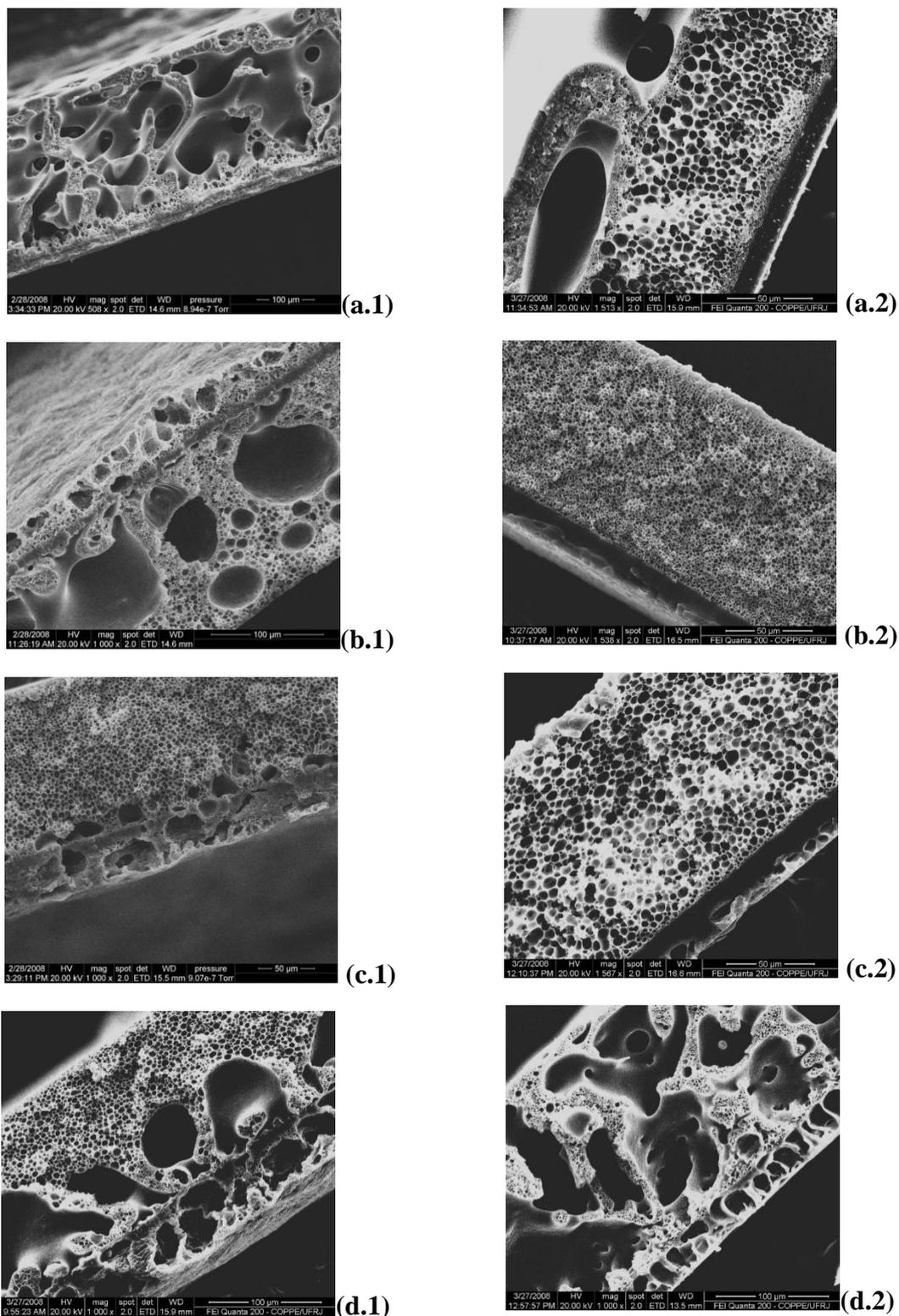


Figura 4.5 – Fotomicrografias das seções transversais das membranas compostas obtidas a partir de soluções de PU/THF contendo 10% m/m de PU e de PES/PVP/NMP precipitadas em água (a) 0 min. (b) 1 min. (c) 2 min. (d) 3 min. (1) PU com base éter, (2) PU com base éster.

No entanto, em todas as morfologias analisadas, observa-se boa adesão entre a solução da pele e do suporte sem que haja grande interpenetração entre as camadas, podendo ser observadas com clara distinção.

4.2.3. Medidas de Permeabilidade

Após a síntese das membranas compostas de PU, foi medido o desempenho dessas membranas na separação de gases. Para isso, foram feitas permeações utilizando CO₂ e N₂ puros para a determinação da seletividade ideal e avaliar a capacidade de separação das membranas sintetizadas. Os valores do coeficiente de permeabilidade (P/l) e seletividade obtidos para as membranas compostas de PU/PES estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Coeficientes de permeabilidade e seletividade para as membranas planas compostas

Polímero	Concentração	Solvente	t*_{exp amb}	P/l_{CO2}	P/l_{N2}	α_{CO2/N2}
PU (éster)	10%	THF	0	2,32	0,07	31,56
			1	1,76	0,04	44,08
			2	3,02	0,11	28,21
			3	98,80	88,35	1,12
PU (éter)			0	2,79	0,13	21,80
			1	0,75	0,42	1,78
			2	210,49	203,65	1,03
			3	44,14	60,22	0,73
PU (éster)	20%	NMP	0	205,70	202,05	1,02
			1	51,69	18,33	2,82
			2	110,08	100,18	1,10
			3	162,95	136,68	1,19
PU (éter)			0	860,89	860,89	1,00
			1	987,40	827,11	1,19
			2	110,50	115,40	0,96
			3	21,42	5,30	4,04

* tempo em minutos; P/l (GPU) – 1 GPU = 10⁻⁶ cm³/cm².s.cmHg

De acordo com os valores apresentados na tabela acima, as condições para o preparo das membranas planas compostas a partir da solução de THF foram adequadas para a obtenção de seletividade ao CO₂. A análise das morfologias dessas membranas havia mostrado que a camada de PU na pele era claramente visível, principalmente nas membranas em que foi empregado PU com base éster. Os valores da permeação mostraram que até 2 minutos de exposição ao ambiente, a camada seletiva da membrana continuou intacta, sem a presença de defeitos que pudessem comprometer o desempenho das membranas. Com tempos de exposição maiores, o fluxo de NMP da solução suporte em direção a solução da pele ocasiona diminuição da concentração de polímero (PU) no seio da camada com crescimento de núcleos na fase diluída. Por isso, defeitos foram formados na superfície da pele com o crescimento de macroporos, comprometendo o desempenho da membrana formada.

Já para as membranas que continham PU com base éter na composição da solução polimérica da pele, seletividade ao CO₂ próxima a observada para a membrana densa apenas foi alcançada quando a membrana foi formada com tempo nulo de exposição ao ambiente. Para tempos maiores de exposição, as seletividades das membranas tiveram queda em seus valores, o que foi atribuído à formação de macroporos, com conseqüente formação de defeitos na superfície da pele. De acordo com CARVALHO (2005), a interação entre o par polímero/solvente é importante para formação da membrana com morfologia desejada. A diminuição da interação entre o polímero e o solvente implica na diminuição da região de miscibilidade do sistema. Assim, misturas com menor compatibilidade levam a um aumento da faixa de composição em que ocorre separação de fases. Associado a isso, fluxos de NMP em direção à pele podem ter ocorrido, causando diluição das camadas inferiores da pele com crescimento da fase pobre em polímero.

Baixos valores de seletividade foram obtidos quando membranas compostas foram produzidas contendo NMP na solução da pele. De acordo com a análise das morfologias dessas membranas, macroporos foram formados nas duas camadas e próximos a superfície da pele. As medidas de seletividade e permeabilidade mostraram que, provavelmente, o crescimento dos macroporos se estendeu até a superfície das membranas causando defeitos e deformações.

Considerando-se os resultados acima mencionados, observa-se que as membranas compostas obtidas a partir de soluções da pele com THF como solvente apresentaram melhores resultados que àquelas membranas em que a solução polimérica da pele continha NMP. O desempenho das membranas com PU base ester foi superior ao das membranas com PU base éter, assim como a análise por MEV mostrou morfologia adequada para a permeação de gases. Portanto, optou-se por utilizar PU base ester em THF como solução para a formação da pele na síntese de fibras ocas compostas por extrusão tripla.

4.3. Fibras Ocas

4.3.1. Fibras ocas de dupla camada

A extrusão simultânea de duas soluções poliméricas possibilita, em uma única etapa, a combinação das técnicas de preparo do suporte e da camada da pele, tornando-se uma técnica atrativa.

Os ensaios do preparo de fibras ocas visaram avaliar os efeitos das variáveis do processo de síntese das membranas anisotrópicas compostas, utilizando solução de PES e solução de PU com base éster, sobre a morfologia e propriedades de transporte das membranas resultantes, objetivando a confecção de membranas com pele fina e isenta de defeitos, adequadas ao processo de permeação de gases.

As composições das soluções poliméricas usadas no preparo das fibras ocas compostas foram as mesmas usadas no preparo das membranas planas, porém a solução da pele utilizada continha PU com base éster em THF, a qual obteve melhor desempenho entre as membranas planas.

Na extrusão simultânea das soluções do suporte e da pele, as possíveis direções de fluxos dos componentes de baixa massa molar, antes da imersão e no início da precipitação no banho externo, são representadas na Figura 4.6.

Em todas as condições, foi utilizada água como banho de precipitação externo. Sendo assim, os fluxos de solvente, bem como as conseqüências na morfologia,

discutidos anteriormente durante o preparo das membranas planas por espalhamento sucessivo (Seção 4.2.2 – Figura 4.4), continuam válidas para a formação das camadas externas das fibras ocas compostas.

A principal diferença é a presença de uma frente de precipitação interna, promovida pelo contato na saída da extrusora, do líquido interno com a solução do suporte. O líquido interno contém água ou mistura de água/NMP e, dependendo do gradiente de concentração, pode-se supor que exista fluxo de NMP da solução do suporte da membrana para o líquido interno, bem como fluxo de água do líquido interno para a solução do suporte. A relação entre esses dois fluxos define a velocidade e os mecanismos de precipitação nas camadas internas das fibras ocas sintetizadas. A composição e a viscosidade do líquido interno é que determinam as magnitudes desses fluxos.

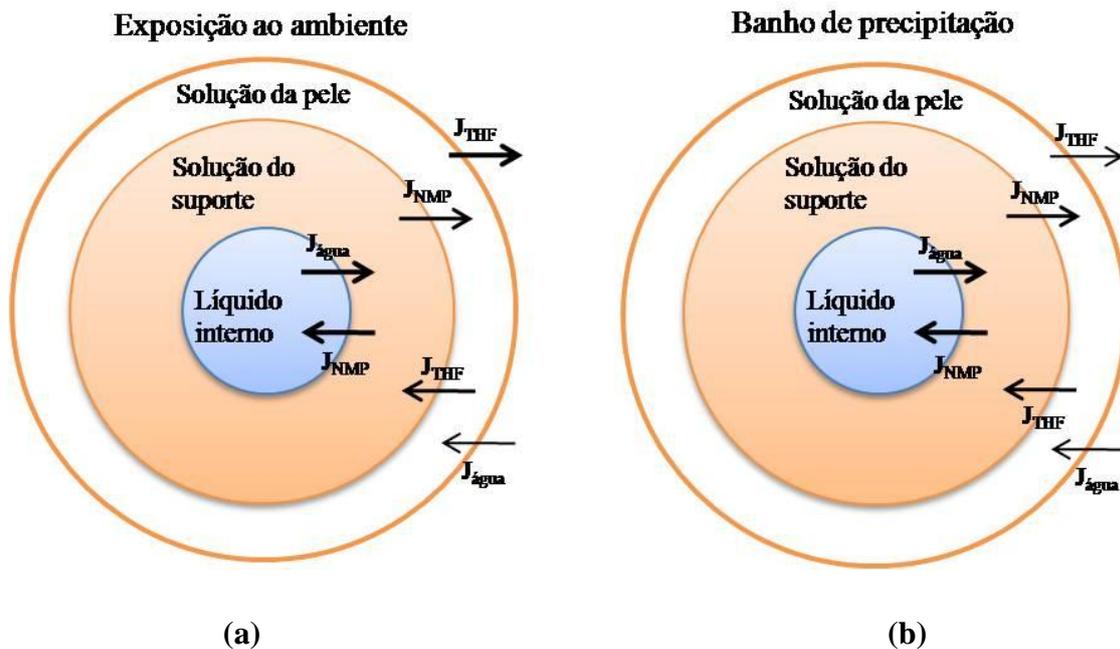


Figura 4.6 - Representação esquemática dos possíveis sentidos dos fluxos dos componentes de baixa massa molar (a) durante a exposição dos filmes ao ambiente e (b) nos instantes iniciais da imersão no banho em água.

A transferência de massa entre as duas soluções pode atuar tanto no sentido de favorecer a adesão entre as camadas como também causar a delaminação destas. Como

mencionado, os fluxos contrários de THF e NMP podem estabilizar a região da interface entre a camada do suporte e da pele, possibilitando maior tempo para que haja interpenetração das mesmas, facilitando a adesão entre as camadas.

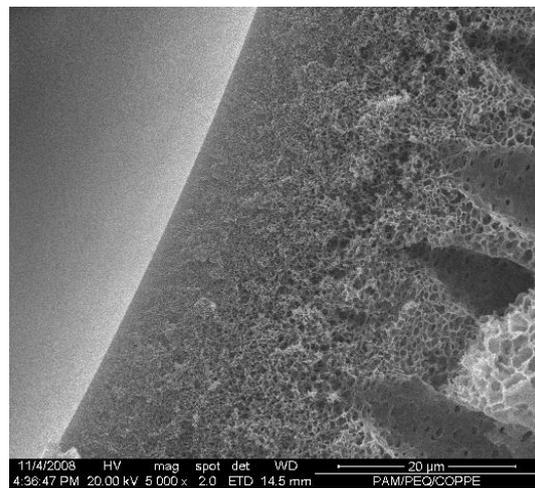
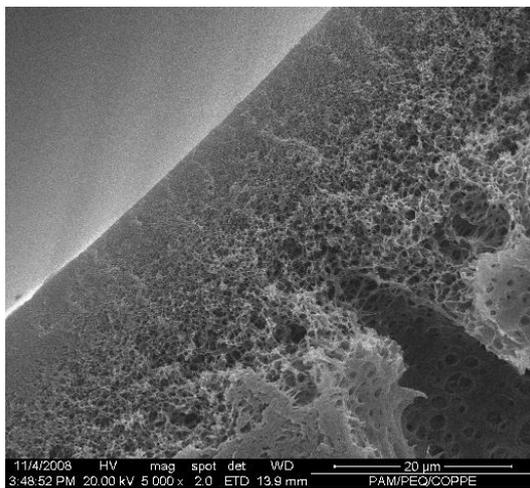
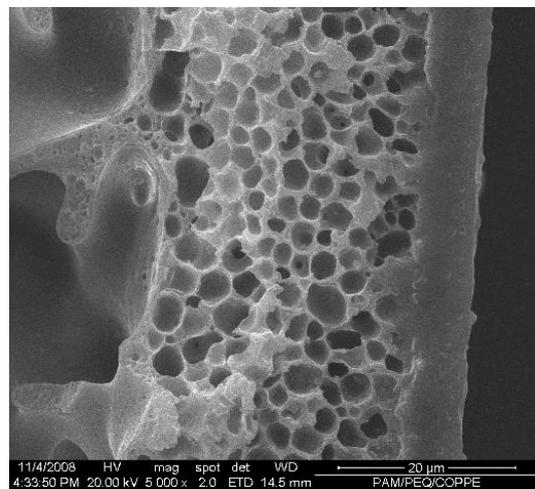
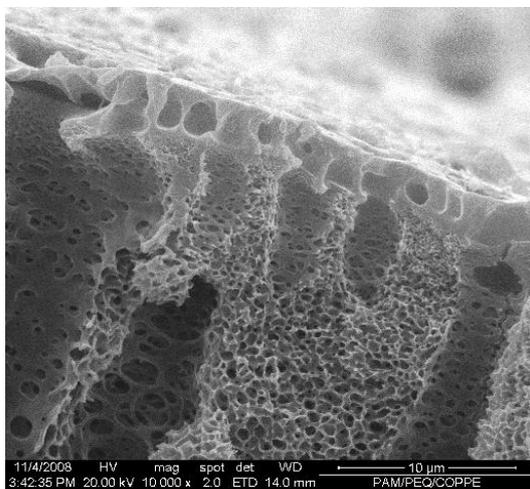
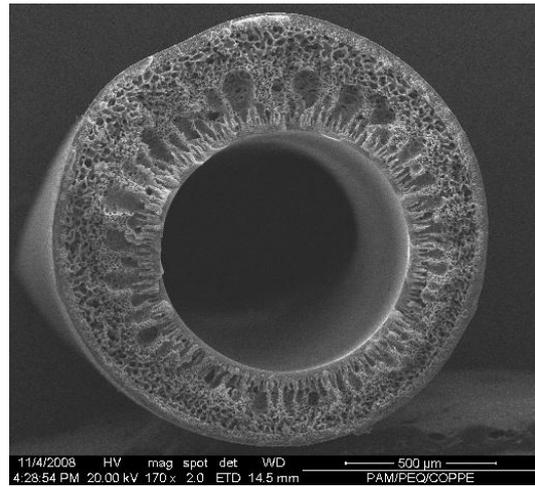
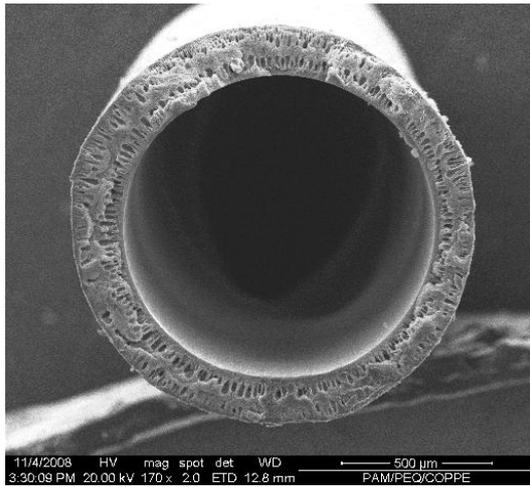
Dentre os parâmetros investigados, a distância entre o banho de precipitação e a extrusora e as condições de evaporação (ambiente saturado em solvente ou fluxo de N₂) foram escolhidos para controlar a evaporação do solvente volátil utilizado na pele. Os efeitos ocasionados pela composição do líquido interno também foram estudados, pois modificam diretamente a morfologia do suporte poroso. Vale lembrar que a vazão mássica do suporte utilizada para a síntese de membranas compostas foi de 3 g/min. A vazão do líquido interno ficou entre 0,7 e 2 mL/min.

4.3.1.1. Efeito da distância extrusora-banho de precipitação (DEB)

A distância entre a extrusora e banho de precipitação (DEB) influencia diretamente o tempo de exposição da fibra extrusada ao ambiente antes que ocorra a imersão no banho de precipitação. Além da troca de massa entre as duas soluções e da evaporação do solvente volátil presente na solução da pele, há também um avanço na precipitação das camadas internas, devido ao contato da solução do suporte com o líquido interno.

Na Figura 4.7 é apresentado o efeito do DEB sobre a morfologia das fibras ocas a partir da extrusão simultânea das soluções de PU/THF (10/90 %m/m) e de PES/PVP/NMP (20/7/73 %m/m), utilizando no líquido interno uma mistura contendo água/NMP (50/50 %m/m).

Nesta figura, observa-se que as morfologias das camadas internas das fibras ocas compostas não foram significativamente modificadas pelo aumento do DEB, sendo apenas determinada pelo contato direto entre a solução do suporte e o líquido interno na saída da extrusora. Para as demais composições de líquido interno, foi observado comportamento semelhante.



(a)

(b)

Figura 4.7 - Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas compostas. Utilizou-se líquido interno contendo água/NMP (50/50 m/m) com diferentes tempos de exposição: (a) 10 cm, (b) 4cm

No caso da composição do líquido interno contendo água/NMP = 50/50 % m/m, peles internas densificadas (poros não detectados pelo MEV) foram formadas. Quando o filme entra em contato com o líquido interno na saída da extrusora, acontece rápida perda de solvente devido à diferença de potencial químico entre os dois meios extrusados. Em função da rápida transferência de massa que ocorre entre as camadas, devido principalmente à grande afinidade entre água e NMP, inicia-se a precipitação no lado interno do filme devido à saída de solvente. A precipitação rápida nessa interface pode atuar como uma barreira à transferência de massa das camadas mais externas do suporte, propiciando condições favoráveis ao aparecimento de macrovazios, que se estendem até o meio da camada do suporte, como pode ser visto na figura anterior.

O aumento do DEB aumenta o tempo de contato entre a solução do suporte e o líquido interno antes da imersão, o que favorece um maior avanço da frente de precipitação interna, podendo até mesmo atingir a região de interface entre as soluções do suporte e da pele. Adicionalmente, o DEB influencia o estiramento ou tensionamento ao qual o filme duplo fica submetido através do próprio peso da fibra e pela ação da velocidade de recolhimento controlado por um motor na última roldana do equipamento de extrusão. Esse tensionamento leva à redução da espessura do filme extrusado, como pode ser visto na figura.

Ainda na Figura 4.7, verifica-se que o DEB influencia a morfologia da pele formada. O maior DEB favorece o fluxo de NMP da solução do suporte para a solução da pele, causando diluição dessa camada. Sendo assim, os núcleos da fase diluída encontram condições favoráveis para o desenvolvimento de macroporos, que podem atingir a superfície da pele causando defeitos. Associado a isso, a resistência à transferência de massa entre a camada do suporte e o banho é menor, podendo permitir o crescimento de macroporos a partir da interface entre as camadas.

Similar ao observado em membranas planas, pode ocorrer fluxo de THF em direção ao suporte, favorecendo a formação de núcleos diluídos na camada de PES e causando mudanças na morfologia devido às diferentes interações entre os componentes presentes na solução, PES/PVP/NMP/THF.

4.3.1.2. Efeito da composição do líquido interno

Foi investigada a influência da transferência de massa entre o líquido interno e a solução do suporte. A composição do líquido interno foi alterada pela adição de solvente (NMP) e de PVP K90. A influência da composição do líquido interno na morfologia das fibras ocas compostas produzidas a partir da extrusão simultânea das soluções da PU/THF e de PES/PVP/NMP são apresentadas na Figura 4.8.

Nota-se que o aumento da concentração de solvente no líquido interno promoveu alterações significativas na morfologia das camadas internas das fibras ocas compostas produzidas. Uma pele densificada se formou na interface entre a solução do suporte e o líquido interno, quando água pura ou uma mistura contendo até 50% m/m de NMP foi usada no banho interno de precipitação. Como dito anteriormente, a formação da pele interna densificada pode ser atribuída às condições de precipitação rápida na interface do filme em contato com o líquido interno devido ao alto fluxo de NMP em direção a este.

O aumento da concentração de NMP para 70% m/m ou a adição de PVP K90 no líquido interno reduziu a densificação da superfície interna da fibra. Este resultado é atribuído à diminuição na taxas de precipitação desta região, motivada pela redução no fluxo de NMP em direção ao líquido interno. A presença de alta concentração de solvente diminui o fluxo de NMP do suporte em direção ao líquido interno, dando tempo para que núcleos pobres em polímero se desenvolvam. A presença de PVP K90 no líquido interno aumenta a viscosidade da solução, dificultando a transferência de massa e o fluxo de solvente proveniente da solução de PES para o líquido interno. Assim, em ambas as situações, há tempo suficiente para que núcleos da fase pobre em polímero se desenvolvam e formem poros na interface entre as soluções.

A mudança na composição do líquido interno não alterou a morfologia das camadas externas das fibras ocas produzidas, sendo que todas as fibras apresentaram pele densa, sem formação de poros visíveis ao MEV. A morfologia do suporte logo abaixo da interface também permaneceu praticamente inalterada.

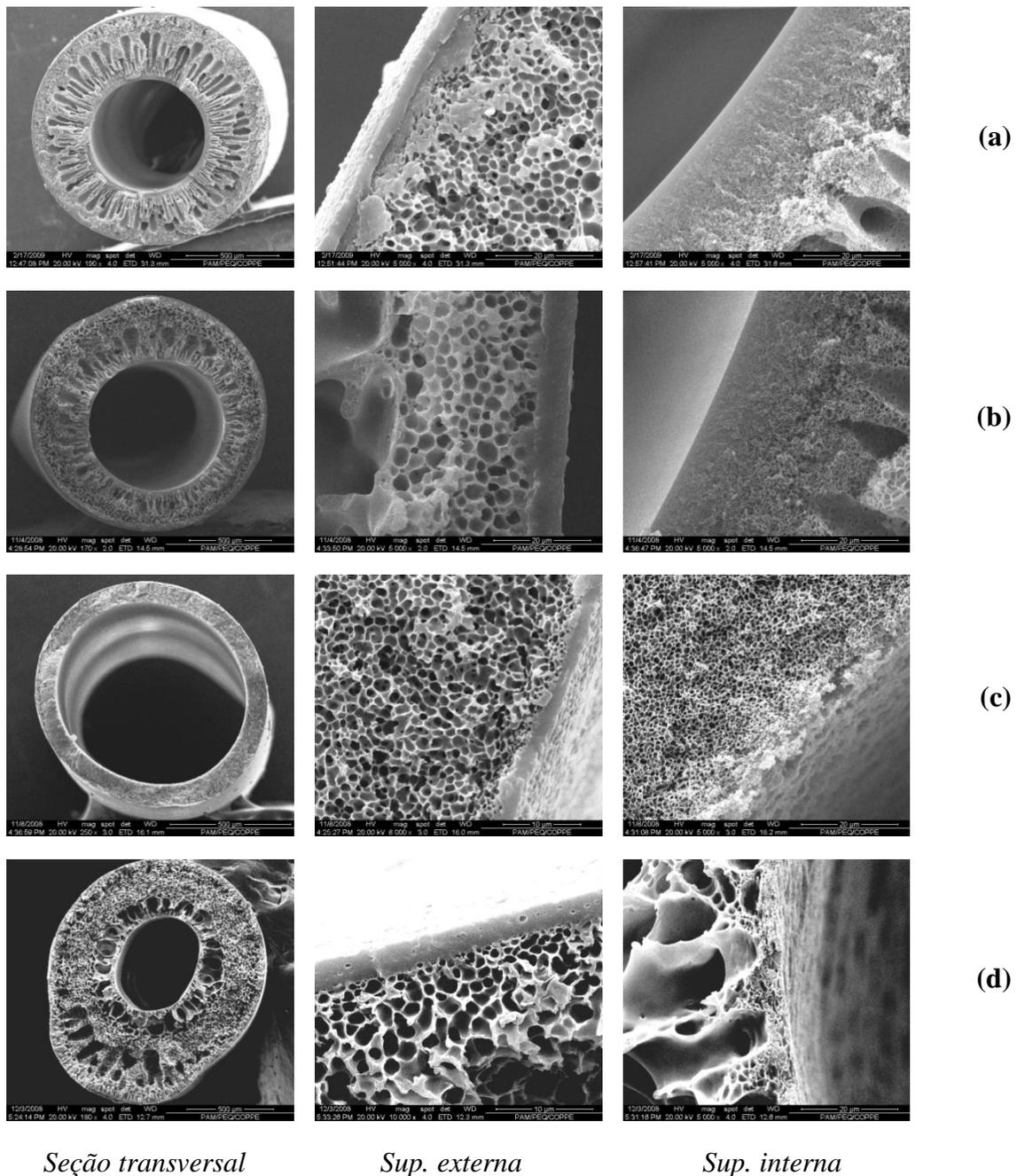


Figura 4.8 – Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas compostas. O DEB foi mantido fixo em 4 cm. Utilizou-se líquido interno contendo: (a) água pura, (b) água/NMP (50/50 %m/m), (c) água/NMP (30/70 %m/m), (d) água/PVP/NMP (43/7/50 %m/m)

Nas fibras ocas compostas, a pele se apresenta como uma barreira que dificulta a transferência de massa entre o suporte e o banho de precipitação. A formação de macroporos somente é observada a partir da frente de precipitação interna, corroborando esta hipótese. Essa formação de macroporos só não foi observada na fibra em que foi

utilizada solução de líquido interno contendo 70% m/m de NMP. Este resultado pode ser atribuído ao fato ao menor gradiente de concentração para a transferência de massa entre o líquido interno e a solução polimérica, bem como ao fato de esta fibra apresentar espessura de parede muito inferior as demais. Através das fotomicrografias se observa que essa fibra apresentou espessura de parede na ordem de 87 μm , enquanto que, nas demais, a espessura de parede variou entre 255 e 408 μm . Quanto mais espessa, mais lento se torna a transferência de massa das camadas mais internas da solução, podendo assim, desenvolver núcleos da fase pobre em polímero.

Na Figura 4.8 (d), se pode observar o desenvolvimento de macroporos próximo à superfície externa das fibras, logo abaixo da camada da pele, assim como perda da uniformidade no perímetro externo da fibra. As irregularidades podem ter sido ocasionadas devido à alta volatilidade do solvente da solução da pele, que pode favorecer o fenômeno de gelificação na saída da extrusora, aumentando a tensão de cisalhamento na camada externa da fibra nascente. Baseado em observações experimentais, a concentração limite de PU em THF é de aproximadamente 10%, e qualquer redução da quantidade de solvente nessa solução pode dar início ao processo de gelificação. Com a presença de PVP-K90 no líquido interno, há um acentuado aumento da viscosidade e redução na velocidade de fiação, favorecendo o processo de geleificação na saída da extrusora. A redução do diâmetro do orifício interno também está associado a este efeito.

4.3.1.3. Efeito da saturação do ambiente

Como já citado, um efeito indesejável que contribui com deformações e defeitos na pele é a gelificação que ocorre logo quando as soluções poliméricas são extrusadas. A solução da pele contendo 10% m/m de PU, por determinação experimental, está próxima a solubilidade máxima deste polímero em THF e por isso, devido à alta volatilidade do solvente usado, qualquer alteração na concentração pode favorecer o fenômeno de gelificação.

Para tentar solucionar esse problema, uma câmara de saturação foi utilizada, para proporcionar uma atmosfera controlada, saturada em solvente, com o intuito de reduzir os problemas ocasionados pela gelificação. Como parte da metodologia

utilizada, a atmosfera foi mantida saturada em THF fechando-se a válvula de entrada e saída do fluxo de N₂. Para a convecção forçada, foi utilizada vazão de N₂ de 223 mL/min. A Figura 4.9 apresenta a influência dessas variáveis na morfologia das membranas formadas.

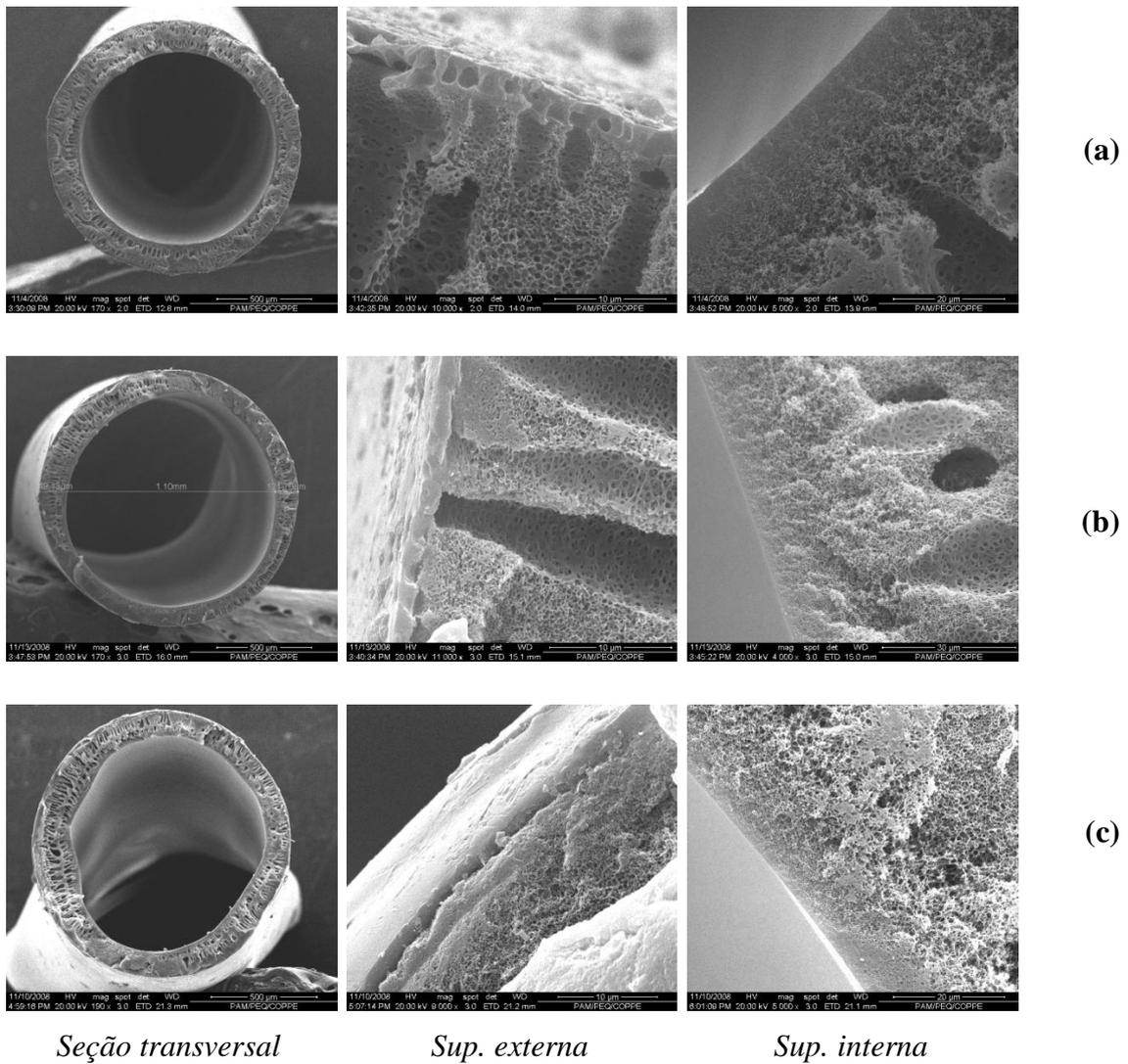


Figura 4.9 - Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas compostas. O DEB foi mantido fixo em 10 cm. Utilizou-se líquido interno contendo água/NMP (50/50 %m/m). Ambiente de extrusão: (a) ambiente aberto, (b) ambiente saturado em THF, (c) Vazão de N₂ (223 mL/min).

Em todas as condições de saturação testadas, o líquido interno usado na extrusão foi aquele que continha 50% m/m de NMP em água. O DEB foi fixado em todos os experimentos no valor de 10 cm.

As fotomicrografias na Figura 4.9 mostram os diferentes detalhes da seção transversal das membranas obtidas. Observa-se que a utilização da câmara de saturação e convecção forçada não causou alterações na morfologia das camadas internas das fibras compostas produzidas. A morfologia interna foi determinada pelo contato da solução do suporte com o líquido interno na saída da extrusora. Em todas as condições, observou-se a formação de uma camada interna densificada.

Observa-se nas Figuras 4.9 (a) e (b) que, com a alteração do ambiente, mantendo-o aberto ou com uso da câmara de saturação, pouca alteração causou na morfologia da pele formada. Quando em ambiente aberto, a formação de macrovazios nas camadas internas da pele foi observada, porém não é possível dizer, apenas com a análise do MEV, se os macroporos formados causaram algum defeito na superfície da pele. O uso da câmara de saturação proporcionou a formação de uma pele com menor incidência de defeitos e deformações. A adesão entre as camadas da pele e do suporte continua sendo favorecida.

Pode ser observado, também, que houve formação de macrovazios logo abaixo da interface entre as camadas. Como discutido anteriormente, a camada da pele densificada dificulta a transferência de massa entre as camadas logo abaixo dela, favorecendo a formação de macrovazios na camada do suporte.

As fotomicrografias da Figura 4.9 (c) mostram as fibras que foram obtidas mantendo o DEB com vazão de N_2 igual a 223 mL/min. Como já esperado, observa-se a formação de uma pele externa densificada e fina, apresentando espessura em torno de 1,8 μm . Não foi possível observar ao MEV a formação de poros na resolução utilizada. Nesta condição, a interface entre as camadas é claramente visível, apresentando boa adesão entre o suporte e pele. Porém, devido às altas taxas de evaporação do solvente e, conseqüentemente, a rápida precipitação da camada da pele, ocorreu o fenômeno de expansão visco-elástica na camada do suporte, ou seja, observou-se uma deformação no perímetro interno das fibras formadas. Isso acontece por não haver tempo suficiente para que haja acomodamento das tensões existentes na solução de PES. Apesar disso, não se observou a presença de regiões com delaminação entre as camadas.

4.3.2. Fibras ocas anisotrópicas integrais

Nesta etapa o objetivo foi investigar a influência de algumas variáveis, como a vazão mássica da solução de PES e o efeito da composição do líquido interno na morfologia das fibras ocas anisotrópicas integrais. Visou-se também obter um suporte altamente poroso, com pouca resistência à permeação gasosa e com paredes espessas o suficiente para resistir às pressões aplicadas.

A composição da solução utilizada nesta etapa do trabalho foi a mesma utilizada para o preparo da camada suporte das membranas planas e das membranas de fibra oca compostas. O DEB utilizado em todos os ensaios foi fixado em 10 cm.

Em todas as condições, foi utilizada água como banho de precipitação externo. Sendo assim, os fluxos de solvente, bem como as conseqüências na morfologia, discutidos anteriormente durante o preparo das membranas de fibra oca compostas, continuam válidas para a formação das camadas internas das fibras ocas integrais.

4.3.2.1. Efeito da vazão mássica da solução polimérica

Na Figura 4.10 são mostrados os efeitos da vazão da solução polimérica na morfologia das membranas resultantes. Como líquido interno se utilizou água pura. Observa-se que nesse caso, a variação da vazão de solução do suporte não causou modificações significativas na morfologia das membranas resultantes, alterando apenas as dimensões das mesmas.

As fibras produzidas apresentaram estrutura anisotrópica, com poros nas superfícies interna e externa fora da faixa de resolução do MEV, e presença de macroporos nas seções transversais. Como citado anteriormente, a alta interação entre o solvente utilizado e a água provoca uma rápida saída desse solvente em direção ao banho de precipitação, formando uma camada densificada na superfície interna e externa. Os fluxos de transferência de massa entre as camadas mais internas e o banho de precipitação são dificultados, beneficiando o desenvolvimento de macroporos na subcamada.

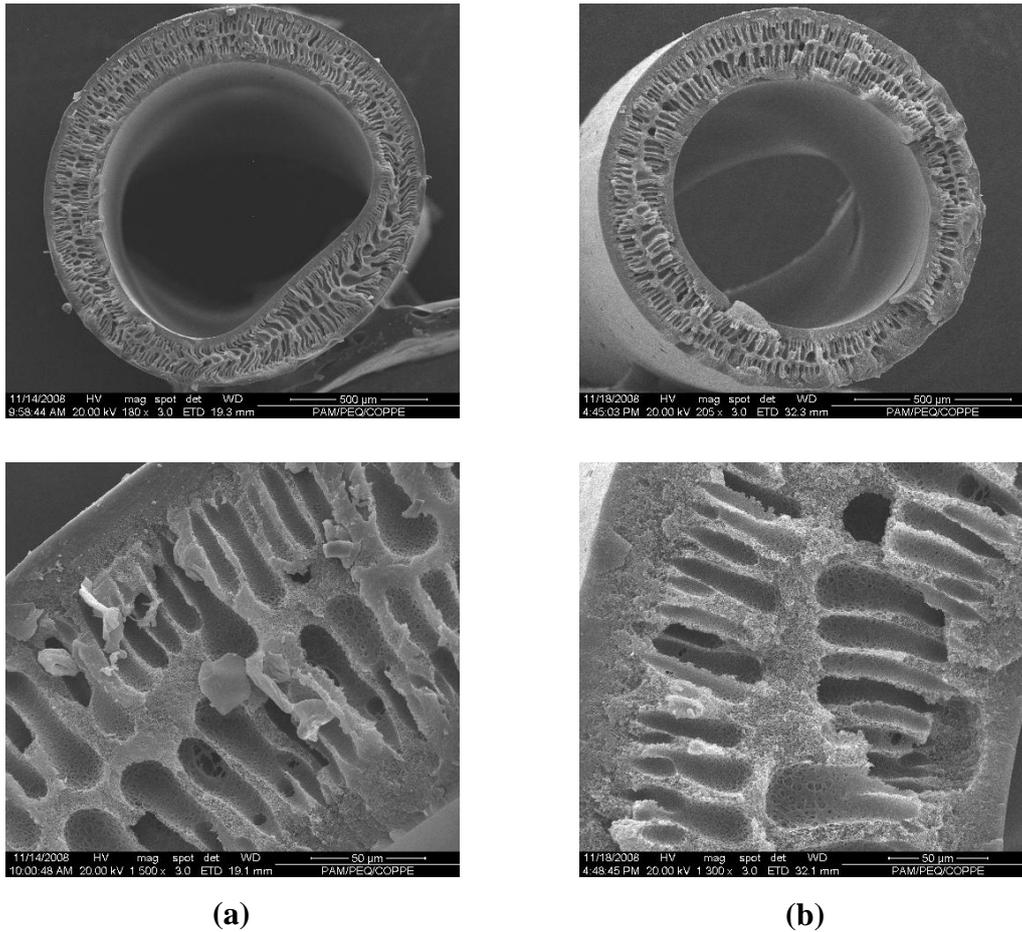


Figura 4.10 – Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas integrais produzidas com líquido interno contendo água pura e DEB de 10 cm. A vazão da solução polimérica foi de: (a) 3 g/min., (b) 2 g/min.

Foi possível observar deformações no perímetro interno das fibras produzidas com vazão mássica de 3 g/min., fenômeno conhecido como “*die-swell*”, que é caracterizado pela expansão visco-elástica da solução polimérica na saída da extrusora. Uma forma de se conter esse problema é aumentando a viscosidade do líquido interno, pois, além atuar como primeira frente de precipitação, este também é responsável pela manutenção do orifício interno das fibras.

Na Figura 4.11 são mostrados os efeitos da vazão da solução de suporte na morfologia das membranas, porém, com líquido interno contendo água/NMP (50/50 %m/m).

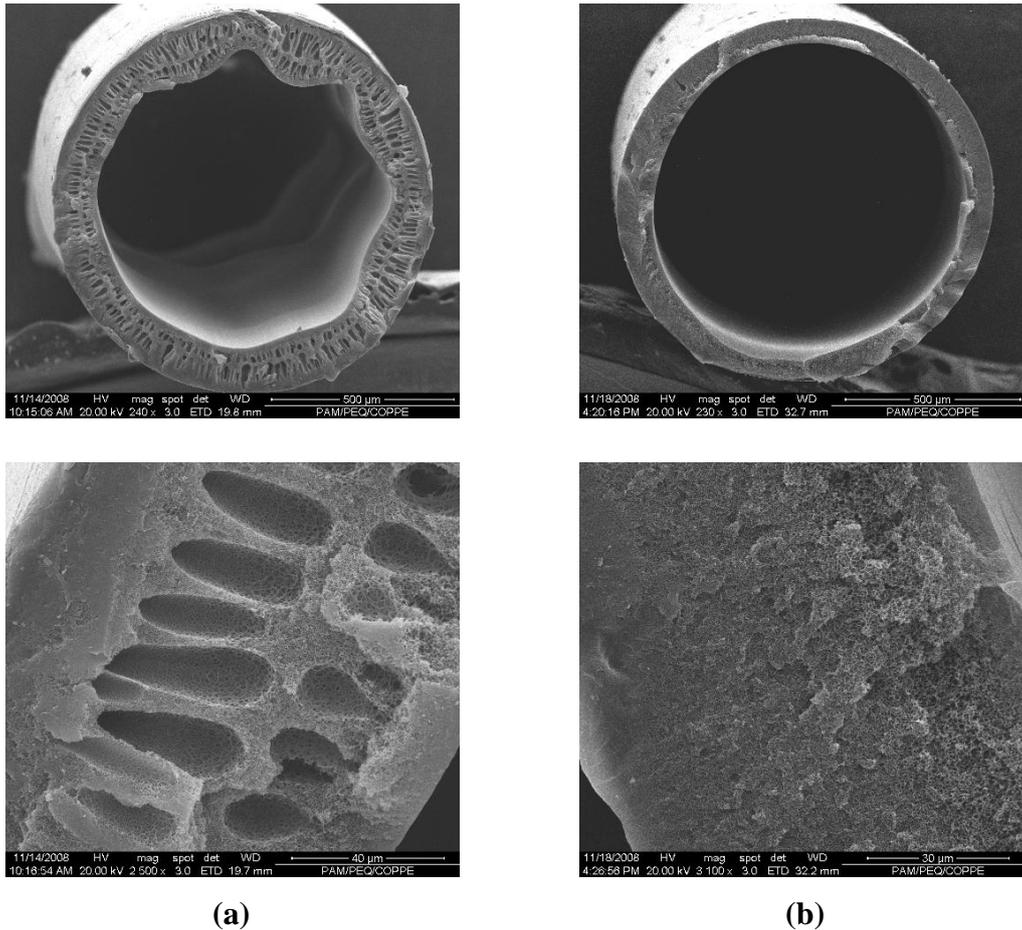


Figura 4.11 - Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas integrais produzidas com líquido interno contendo água/NMP (50/50 %m/m) e DEB de 10 cm. A vazão da solução polimérica foi de: (a) 3 g/min., (b) 2 g/min.

Neste caso, observa-se que a variação da vazão de solução do suporte causou mudança nas dimensões e na morfologia das fibras formadas. Com menor vazão mássica de solução de suporte, a fibra formada apresenta menores diâmetro externo e espessura de parede. Nesta condição, ainda, se esperam fluxos de NMP provenientes da solução do suporte para o líquido interno e para o banho de precipitação, formando regiões superficiais densificadas, porém, devido à menor espessura da parede, o desenvolvimento de macroporos não é beneficiado, resultando em uma estrutura porosa com poros interconectados e sem macrovazios.

4.3.2.1. Efeito da composição do líquido interno

Como já mencionado, o líquido interno atua como uma primeira frente de precipitação e também é responsável pela manutenção do orifício interno das fibras. Sua composição influencia de forma direta a superfície interna e a morfologia das membranas formadas. Na Figura 4.12 são mostrados os efeitos da composição do líquido interno sobre a morfologia das fibras ocas integrais produzidas com vazão mássica de 3 g/min. Em todas as condições investigadas, o DEB foi mantido constante e igual a 10 cm.

Observa-se que as fibras ocas sintetizadas com água pura como líquido interno, apresentaram estrutura anisotrópica, com regiões superficiais densificadas. Como já mencionado, a rápida saída de NMP em direção ao líquido interno e ao banho de precipitação, ocasionado pelo gradiente de potencial químico, induz instantaneamente a precipitação da interface com formação de regiões densificadas nas superfícies. Estas regiões atuam como resistências à transferência de massa entre as camadas mais internas do filme, proporcionando condições para que possa haver desenvolvimento de macrovazios.

Observa-se, nas fotomicrografias da Figura 4.12, que a morfologia da seção transversal somente foi alterada de forma significativa quando o líquido interno apresentou concentração superior a 50% m/m de NMP em água. De forma similar, a redução na taxas de precipitação pelo aumento da concentração de solvente somente foi capaz de evitar a formação de uma região interna densificada quando o líquido interno apresentou concentração de NMP de 70% m/m. Essa concentração foi suficiente para reduzir as taxas de precipitação da solução polimérica, dando tempo suficiente para que núcleos da fase pobre em polímero se desenvolvessem formando uma estrutura interna altamente porosa.

Na superfície externa da fibra, devido ao banho de precipitação, uma região densificada é formada em todas as condições investigadas. Porém, com concentração de NMP elevada no líquido interno, a frente de precipitação oriunda da superfície externa não propiciou a mesma intensidade de formação de macrovazios, o que foi atribuído à espessura da parede da fibra e à melhor transferência de massa entre a solução e o líquido interno pela supressão da região densificada na superfície interna da fibra.

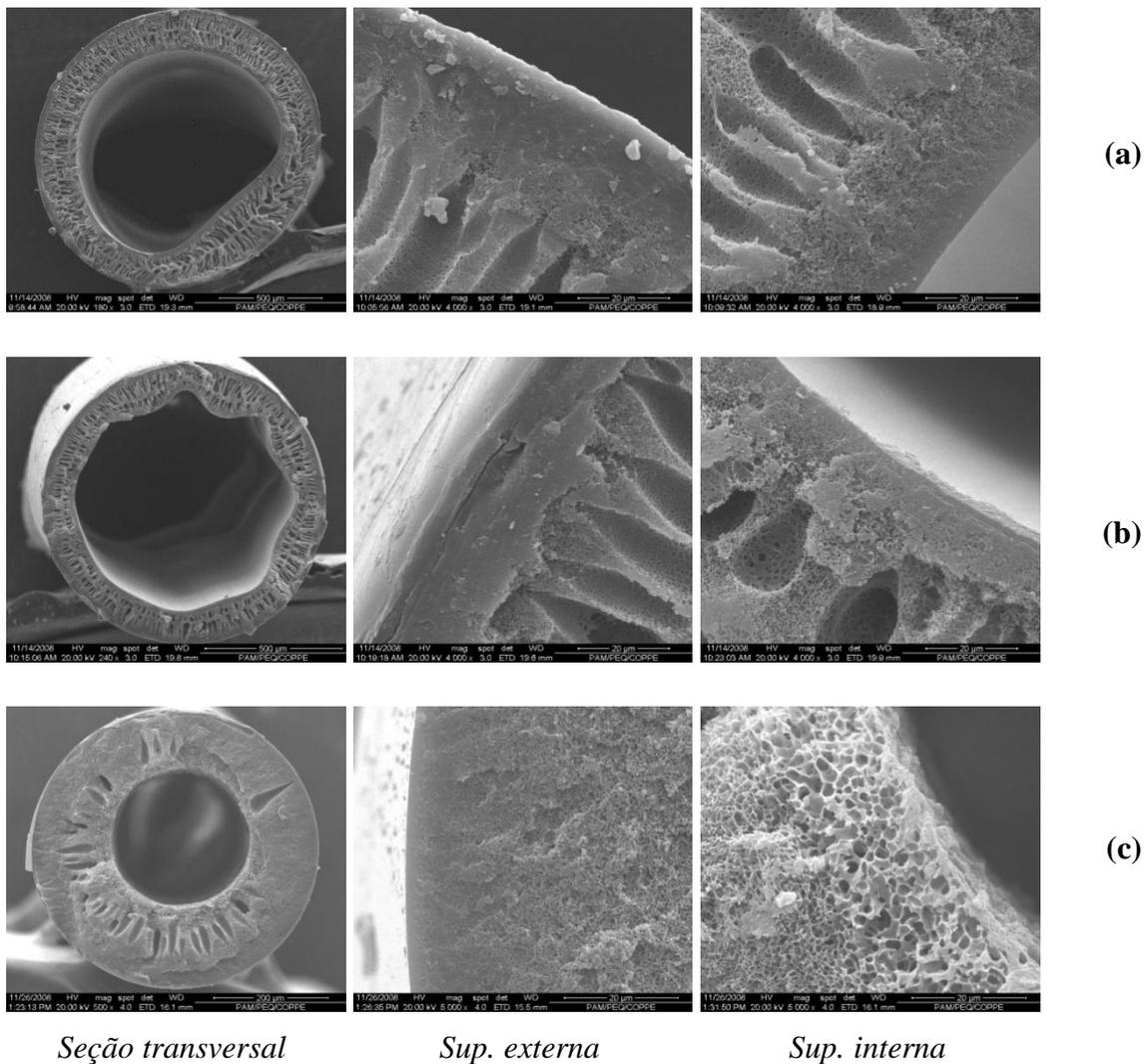


Figura 4.12 - Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas integrais produzidas com vazão da solução polimérica de 3 g/min. e DEB de 10 cm. Composição do líquido interno: (a) água pura, (b) água/NMP (50/50 %m/m), (c) água/NMP (30/70 %m/m)

Observa-se nas fotomicrografias das Figuras 4.12 (a) e (b) o efeito de expansão visco-elástico, que é causado pela rápida precipitação das camadas mais internas, causando deformações no perímetro interno das fibras. Porém, esse fenômeno pode ser facilmente eliminado aumentando-se a viscosidade da solução do líquido interno. Para isso foi utilizado PVP K90 na composição.

A utilização de PVP no líquido interno provoca um aumento da viscosidade da solução, o que aumenta a resistência à deformação, reduzindo os efeitos da expansão visco-elástica do filme polimérico. O aumento da viscosidade ocasionado pela adição de PVP no líquido interno diminui os fluxos de solvente proveniente da solução polimérica

para o líquido interno. Sendo assim, deve ocorrer um aumento mais gradual na concentração de polímero na região próxima à interface com o líquido interno e se espera uma estrutura mais porosa nesta região devido ao maior desenvolvimento de poros. A Figura 4.13 mostra os efeitos da adição de PVP no líquido interno contendo 50% m/m de NMP em água e contendo 70% m/m de NMP em água.

Observa-se que o efeito de expansão visco-elástica foi suprimido garantindo que perímetros internos circulares fossem obtidos. A formação de uma região mais porosa foi garantida na interface da solução com o líquido interno, porém, ainda se percebe a presença de uma fina região densificada, quando foi utilizada solução de PVP contendo 50% m/m de NMP. A restrição à transferência de massa entre a solução polimérica e o líquido interno facilitou o crescimento de macroporos oriundos da frente de precipitação externa.

Quando foi utilizado líquido interno contendo PVP e 70% m/m de NMP, houve formação de estrutura altamente porosa na interface da solução polimérica com o líquido interno. De acordo com a Figura 4.13 (b), a frente de precipitação externa se aproximou da região interna da fibra, possibilitando a redução da incidência de macroporos.

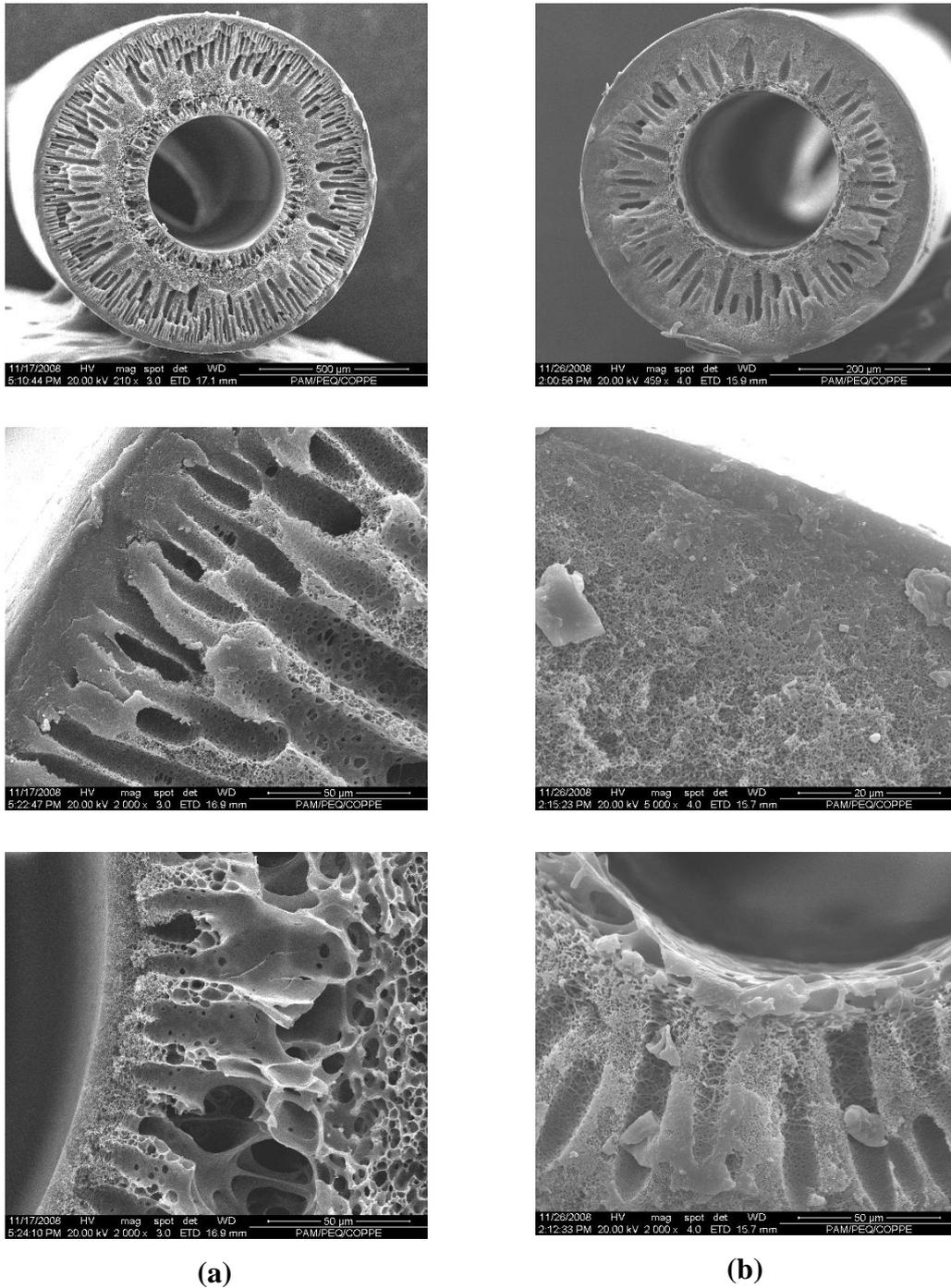


Figura 4.13 - Fotomicrografias das seções transversais e das regiões próxima as superfícies externa e interna das fibras ocas integrais produzidas com vazão da solução polimérica de 3 g/min. e DEB de 10 cm A composição do líquido interno foi de: (a) água/PVP/NMP (43/7/50 %m/m), (b) água/PVP/NMP (23/7/70 %m/m).

4.3.3. Medidas de permeabilidade

Após a síntese das membranas em forma de fibra oca, foi avaliado o desempenho dessas membranas na separação de gases. Para isso, foram feitas permeações utilizando CO₂ e N₂ puros para avaliar a capacidade de separação das fibras sintetizadas. Os valores do coeficiente de permeabilidade (P/l) e da seletividade ideal, obtidos para as membranas simples formadas a partir da solução de PES/PVP/NMP, estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados dos coeficientes de permeabilidade e seletividade ideal das fibras ocas integrais de PES obtidas com vazão mássica de 3 g/min.

Fibra oca	Líquido interno	DEB (cm)	P/l_{CO_2}	P/l_{N_2}	α_{CO_2/N_2}
PES/PVP/NMP (20/3/73)	Água	4	-	-	-
		10	2,92	3,44	0,85
	Água/NMP 50/50	4	0,93	0,84	1,11
		10	1,10	0,85	1,29
	Água/NMP 30/70	4	34,98	35,18	0,99
		10	11,76	12,89	0,91
	Água/PVP/NMP 43/7/50	4	-	-	-
		10	10,96	16,57	0,66

P/l (GPU) – 1 GPU = 10^{-6} cm³/cm².s.cmHg

Para as fibras formadas os valores de seletividade ao CO₂ estão abaixo ou próximos a 1, indicando a presença de poros ou defeitos superficiais. Para seletividades menores que 1, percebe-se que o mecanismo de sorção e difusão não ocorre, prevalecendo o escoamento do tipo Knudsen, favorável ao N₂.

Observa-se que o aumento da concentração de NMP para 70% ou a presença de PVP no líquido interno levou a um aumento considerável no coeficiente de permeabilidade, o que pode se atribuído à maior porosidade da região interna da fibra.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores do coeficiente de permeabilidade e seletividade ideal para as fibras ocas compostas de PU/PES. De acordo com os resultados, as baixas seletividades mostram que há presença de defeitos superficiais nas fibras ocas obtidas pela extrusão de duas soluções poliméricas. Provavelmente, esses defeitos são decorrentes da formação e expansão de macroporos presentes na pele e no suporte das membranas. Em geral, a presença de poros faz com que a seletividade seja menor que 1 as permeabilidades sejam altas.

Tabela 4.5 - Resultados dos coeficientes de permeabilidade e seletividade das fibras compostas de PU/PES obtida com vazão mássica do suporte de 3 g/min.

Fibra oca	Líquido interno	Ambiente saturado	DEB (cm)	P/l_{CO_2} (GPU)	P/l_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
PU/PES	Água	-	4	1,12	0,63	1,78
		-	10	1,12	1,34	0,84
	Água/NMP 50/50	-	4	143,32	163,70	0,88
		-	10	12,67	6,90	1,84
		Sim	10	50,26	58,12	0,86
		Fluxo N ₂	10	368,55	419,96	0,88
	Água/NMP 30/70	-	4	3,11	0,41	7,62
		-	10	1480,51	1427,88	1,04
	Água/PVP/NMP 43/7/50	-	4	3,04	1,49	2,03
		-	10	1622,91	1693,84	0,96

1 GPU = 10^{-6} cm³/cm².s.cmHg

As fibras sintetizadas em ambiente saturado apresentaram seletividades menores que 1 e altas permeabilidades. Isso indica que houve formação de poros na superfície da pele formada, decorrentes da expansão dos macrovazios presentes nessa camada. Nas fibras em que foi utilizado fluxo de N₂, permeabilidades altas foram obtidas ao mesmo tempo em que a seletividade se manteve abaixo de 1. Isso leva a crer que fluxos de N₂ promovem um arraste maior de solvente, podendo favorecer a formação de bolhas na superfície da pele.

A maior seletividade foi obtida com aumento da concentração de NMP para 70% no líquido interno e valor reduzido para a DEB. De acordo com a Figura 4.8 (c), figura correspondente a esta fibra, a camada de PU é claramente visível, apresentando boa adesão entre as camadas e não há presença de macrovazios no suporte na região próxima a camada da pele. Apesar de ter apresentado boa seletividade, os valores ainda não correspondem com os valores obtidos das membranas integrais feitos a partir da solução de PU com base éster. Isso mostra que pequenos defeitos ainda podem estar presentes nas fibras, resultando em perdas de seletividade.

4.3.4. Fibras ocas compostas por recobrimento

A seletividade das fibras ocas compostas foi inferior as das membranas planas integrais ou das membrana compostas planas, o que foi atribuído a presença de defeitos superficiais na camada da pele. No entanto, espera-se que membranas que apresentaram seletividades maiores que 2 possuam pequenos defeitos, de menor magnitude que defeitos apresentados por membranas cujas seletividades foram menores ou muito próximos a 1. Desta forma, as membranas que apresentaram seletividades próximas ou maiores que 2 foram recobertas por imersão em solução de PDMS 5% m/m em isoctano, conforme descrito no item 3.2.2 do capítulo 3. O objetivo foi recobrir pequenos defeitos das fibras compostas de PU/PES, os quais podem diminuir os valores de seletividade. Na Tabela 4.6 estão representados os valores de permeabilidade e seletividade das fibras compostas submetidas ao processo de recobrimento por solução de PDMS.

Pode-se observar que o processo de recobrimento das fibras ocas compostas de PU/PES foi eficiente para as membranas que apresentavam pequenos poros na superfície da pele, sendo completamente recobertos pela solução de PDMS, elevando seus valores de seletividades à valores mais próximos ao que se obteve com membranas integrais de PU e membranas planas compostas.

Tabela 4.6 - Resultados dos coeficientes de permeabilidade e seletividade das fibras compostas de PDMS/PU/PES obtidas com vazão mássica do suporte de 3 g/min.

Fibra oca	Líquido interno	Ambiente saturado	DEB (cm)	P/l_{CO_2} (GPU)	P/l_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
PDMS/PU/PES	Água	-	4	1,22	0,13	9,73
	Água/NMP 50/50	-	10	4,13	1,17	3,52
	Água/NMP 30/70	-	4	2,54	0,06	42,57
	Água/PVP/NMP 43/7/50	-	4	1,53	0,05	32,80

1 GPU = 10^{-6} cm³/cm².s.cmHg

O processo de recobrimento não obteve tanta eficiência nas fibras ocas compostas em que foi utilizado líquido interno contendo apenas água ou mistura de água/NMP (50/50 %m/m). Isso pode ser explicado pela presença de defeitos grosseiros que não puderam ser recobertos pela solução de PDMS, elevando suas seletividades em poucas unidades.

Impacto maior foi observado nas permeabilidades do gás N₂, pois com o recobrimento, poros foram obstruídos, eliminando o escoamento do tipo Knudsen, favorável ao N₂, prevalecendo assim o mecanismo de sorção-difusão.

Vale lembrar que, devido às altas permeabilidades do PDMS, o valor obtido aproxima-se do valor intrínseco da membrana PU/PES. Os valores de permeabilidade para CO₂ e N₂ em PDMS estão em torno de 3250 e 280 Barrer, respectivamente (PARK *et al*, 2002), muito acima dos encontrados neste trabalho, referentes às poliuretanas.

4.4. Módulo de Permeação

Depois de selecionadas as fibras ocas de melhor desempenho, estas foram dispostas em um módulo como descrito no item 3.3 do capítulo 3. Para isso, utilizou-se

fibra oca composta produzida com líquido interno contendo NMP 70% m/m em água e com DEB de 4 cm. Para eliminar quaisquer defeitos ou não-uniformidades presentes na pele das fibras ocas compostas utilizadas no módulo, este foi submetido ao processo de recobrimento das fibras, por solução de PDMS 5% m/m em isoctano, conforme descrito no item 3.4.3 do capítulo 3. A Figura 4.14 mostra o resultado final das fibras ocas após o recobrimento por solução de PDMS.

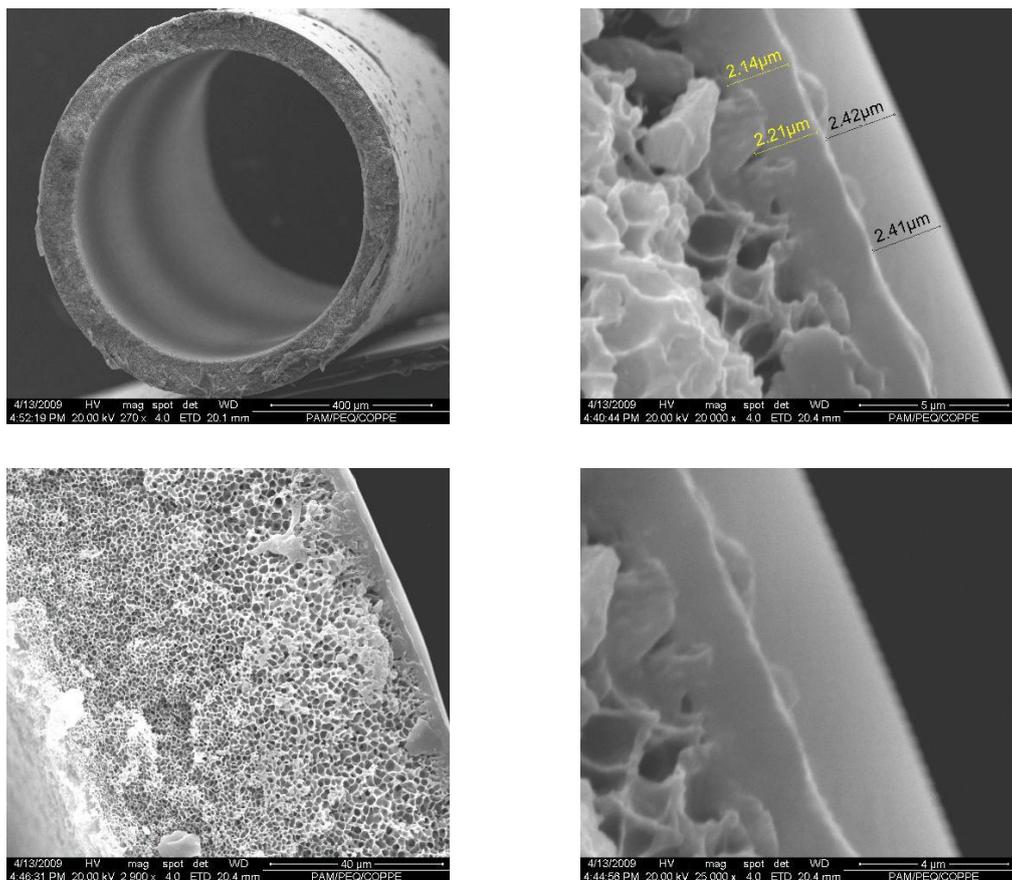


Figura 4.14 – Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas compostas de PDMS/PU/PES produzidas com vazão de solução de PES de 3 g/min, líquido interno contendo 70% m/m de NMP em água e DEB igual a 4 cm

Pode-se observar, a partir da figura acima, que não ocorreram alterações morfológicas na fibra decorrentes do processo de recobrimento. Uma fina camada, com espessura em torno de 2,4 µm de PDMS foi formada acima da camada de PU apresentando boa adesão. Espera-se que, por esse processo, todos os possíveis defeitos presentes na fibra tenham sido recobertos.

Testes com permeação de CO₂ e N₂ foram feitos com o intuito de se avaliar o desempenho das fibras utilizadas. Na Tabela 4.7 estão representados os valores de permeabilidade e seletividade para o módulo antes e depois do recobrimento por solução de PDMS.

Tabela 4.7 – Resultados dos coeficientes de permeabilidade e seletividade do módulo de permeação antes e depois do recobrimento por solução de PDMS

Fibra oca	Módulo	P/l_{CO_2} (GPU)	P/l_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
PU/PES	12 fibras	100,44	101,74	0,99
PDMS/PU/PES	12 fibras	3,52	0,50	7,10

1 GPU = 10⁻⁶ cm³/cm².s.cmHg

Nota-se que os valores de seletividade para as fibras ocas de PU/PES discordam dos valores anteriormente mostrados. Isso pode ser devido a presença de defeitos grosseiros nas fibras usadas na construção do módulo, mostrando que durante a síntese de fibras ocas, problemas como pulsação da solução polimérica extrusada durante a fiação podem afetar a qualidade e o desempenho das fibras obtidas ao longo de seu comprimento.

Após o recobrimento, consegue-se um aumento significativo da seletividade das fibras compostas de PDMS/PU/PES, porém ainda não chegando aos valores obtidos anteriormente. Devido à presença de defeitos grosseiros, a solução diluída de PDMS (5% m/m) não foi capaz de recobrir adequadamente as fibras.

Após o processo de recobrimento de fibras dentro do módulo, foi feito teste de permeação de mistura de gases, contendo aproximadamente 89% de CH₄, 10% de CO₂ e 1% de H₂S no equipamento próprio para o teste da mistura (Figura 3.10, capítulo 3). A permeabilidade da mistura foi calculada e é mostrada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Medida de permeabilidade do módulo de permeação para a mistura de gases

Fibra oca	Módulo	$P/l_{\text{mistura de gases}}$ (GPU)
PDMS/PU/PES	12 fibras	0,97

1 GPU = 10⁻⁶ cm³/cm².s.cmHg

As amostras obtidas foram analisadas por cromatografia gasosa como descrito no item 3.4.4 do capítulo 3. De acordo com os resultados obtidos, a corrente de permeado apresentou composição de 79,56% de CH₄, 18,52% de CO₂, 1,92% de H₂S. Na Tabela 4.9 são mostrados os valores de permeabilidade e seletividade obtidos no módulo de permeação. A permeabilidade dos gases foram medidas a partir de suas pressões parciais na alimentação.

Tabela 4.9 – Resultados de permeabilidade e seletividade do módulo no teste de permeação da mistura de gases

Gás	Alimentação	Permeado	<i>P/l</i> (GPU)	α_{CO_2/CH_4}	α_{H_2S/CH_4}
CH ₄	89,25%	79,56%	0,82		
CO ₂	9,83%	18,52%	3,26	3,99	5,41
H ₂ S	0,92%	1,92%	4,42		

1 GPU = 10⁻⁶ cm³/cm².s.cmHg

De acordo com os dados obtidos no teste de permeação da mistura de gases, o resultado de seletividade ao CO₂ foi inferior quando comparado com a seletividade ideal obtida em teste de bancada utilizando CO₂ e N₂. De acordo com JIANG *et al.* (2004) esse efeito é atribuído à plastificação da membrana decorrente da pressão aplicada pela mistura de gases. A sorção de CO₂ na matriz polimérica da membrana causa inchamento das cadeias. Como consequência, as permeabilidades de CH₄ e outros gases também aumentam, reduzindo a seletividade.

ISMAIL *et al* (2004), afirma que a presença de CH₄ na corrente de alimentação, reduz a solubilidade de CO₂ e, conseqüentemente, a permeabilidade. Por isso, os fluxos permeados de CO₂ decrescem com a presença de CH₄. BAKER (2004) ainda afirma que a presença de CO₂ na mistura de gases afeta a permeabilidade de todos os outros componentes. A seletividade, então, pode apresentar valores abaixo da metade dos valores obtidos quando as medidas são feitas a partir de gases puros, o que explica os valores encontrados.

5. Conclusões e Sugestões

Este trabalho teve como objetivo preparar membranas compostas de PU/PES para o tratamento de gás natural, usando a técnica de inversão e fases. Os resultados mostraram que é possível obter membranas planas e na forma de fibras ocas compostas constituídas de PU e PES, em uma única etapa de preparo, apresentando boa adesão entre as camadas da pele e do suporte.

Para membranas planas em que a camada da pele constituída de PU continha NMP como solvente, foi observada uma interface muito bem definida entre as camadas, porém a alta afinidade deste solvente com a água, presente no banho de precipitação, promoveu a formação de macroporos na camada de PU, implicando em defeitos superficiais na pele das membranas formadas. A alta permeabilidade e baixa seletividade confirmaram a presença de poros e defeitos na camada superficial dessas membranas.

Membranas planas em que a camada da pele constituída de PU continha THF como solvente apresentaram boa adesão entre as camadas e interface definida, sem interpenetração significativa. Quando utilizado PU com segmentos éster, a pele formada apresentou-se densa, e sem defeitos superficiais, quando expostas ao ambiente por tempos curtos. Não foram observados efeitos de delaminação da camada da pele.

O tempo de exposição do filme à atmosfera, antes da imersão em banho de não solvente, exerce influência significativa na morfologia das membranas obtidas. Quando NMP foi utilizado como solvente da solução para a formação da pele, tempos de exposição mais longos, intensificam fluxos deste solvente em direção ao suporte da membrana, provocando um maior crescimento de macroporos na camada de PES. Quando THF foi utilizado na solução de PU, a exposição ao ambiente favorece a evaporação desse solvente e a formação de peles mais densas. Porém, em tempos de exposição muito longos, podem ocorrer fluxo de NMP da solução suporte para a solução de PU, induzindo a formação de macroporos.

Foi possível obter seletividade ao CO₂, quando membranas planas foram sintetizadas contendo THF na solução da pele e quando expostas por pouco tempo ao ambiente.

As morfologias das fibras ocas se assemelham com as morfologias observadas nas membranas planas, produzidas nas mesmas condições, porém a existência de duas frentes de precipitação, a menor vazão das soluções empregadas na fiação e o contato mais eficiente das soluções da pele do suporte são fontes de algumas variações de morfologia.

O aumento da vazão mássica da solução polimérica através da extrusora pouco influenciou a morfologia das fibras formadas, alterando apenas a espessura da parede das fibras e diâmetro externo.

O aumento da distância entre a extrusora e o banho de precipitação (DEB) provocou alteração da morfologia da pele formada nas fibras ocas compostas. Maior DEB implica maior tempo de contato entre as soluções antes da precipitação, favorecendo fluxos de solvente entre as camadas da fibra e alterando a morfologia da fibra resultante.

A utilização de uma corrente de N₂ na câmara de saturação acentuou a evaporação de solvente presente na pele, favorecendo a solidificação antes da imersão e formação de uma camada densa, sem poros visíveis no MEV. Porém, devido as altas taxas de evaporação do solvente da pele, tensões foram provocadas na fibra, ocorrendo o fenômeno de expansão visco-elástica na camada do suporte.

A redução da densificação da região próxima a interface com o líquido interno, só foi possível quando foi utilizada grande quantidade de solvente no líquido interno. O aumento da viscosidade do líquido interno, promovido pela adição de polivinilpirrolidona (PVP K90), também proporcionou a formação de uma estrutura mais porosa e, ao mesmo tempo, perímetros internos circulares, sem presença de deformações.

As fibras ocas sintetizadas apresentaram baixas seletividades ao CO₂, indicando que defeitos superficiais foram formados na pele das membranas, aumentando a difusão do tipo Knudsen, favorável ao N₂. Seletividades para as fibras próximas as intrínsecas dos PUs só foram obtidos após recobrimento por solução de PDMS, mostrando que

pequenos defeitos foram suprimidos, prevalecendo o mecanismo de sorção-difusão, elevando as seletividades a valores próximos das seletividades de membranas integrais de PU.

Os testes de permeação utilizando mistura mostraram seletividades abaixo dos valores daqueles obtidos com gases puros. Atribui-se esse efeito à presença de CO₂, que plastifica a matriz polimérica alterando os valores de permeabilidades dos outros gases que compõem a mistura.

5.1. Sugestões para próximos trabalhos.

A técnica de preparo por extrusão tripla tem alto potencial para membranas que possam ser usadas na remoção de contaminantes do gás natural. Com relação ao sistema de fiação, algumas modificações podem ser feitas. Levando em conta a necessidade de manter a integridade da pele para que esta seja fina e isenta de defeitos, pode-se aumentar a distancia entre o inicio da imersão em banho de precipitação e o contato com a primeira roldana existente no tanque de fiação.

Um sistema mais adequado para o controle da vazão da solução da pele das membranas também é necessário, visto que com o atual sistema utilizado, ocorre dificuldades no controle da vazão da solução, principalmente quando estas soluções apresentam-se com baixa viscosidade ou quando é necessário utilizar baixas vazões.

Troca do motor ou alteração do sistema utilizado para a extrusão do líquido interno das fibras ocas nascentes também é necessário. O motor utilizado atualmente não possui um controle de velocidade adequado acarretando dificuldades de ajuste, principalmente quando baixas vazões são requeridas.

Quando da utilização da câmara de saturação, testes com diferentes fluxos de N₂ em diferentes temperaturas podem ser feitos, com o objetivo de se avaliar os efeitos da velocidade de evaporação de solvente da pele na morfologia das fibras nascentes.

A investigação de uma ampla faixa de concentração de PVP e a variação da concentração de PES na solução do suporte também pode ser testada, objetivando a

obtenção de um suporte altamente poroso, interconectado e sem formação de macrovazios, os quais diminuem a resistência mecânica das membranas.

6. Referências bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP), Boletim mensal do Gás natural, Dezembro de 2008.
- 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 Applications*, 2 ed., John Wiley & Sons, 2004.
- BHIDE, B. D., VOSKERICYAN, A., STERN, S. A., et al., “Hybrid Processes from the Removal of Acid Gases from Natural Gas”, *Journal of Membrane Science*, v. 140, pp. 27-49, 1998.
- BRAGA JUNIOR, WALTER, *Desenvolvimento de Membranas para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis*. Defesa de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- CARVALHO, R. B., *Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- CHATTERJEE, G., HOUDE, A. A., STERN, S. A., et al., “Poly(Ether Urethane) and Poly(Ether Urethane Urea) Membranes with High H₂S/CH₄ Selectivity”, *Journal of Membrane Science*, v. 135, pp. 99-106, 1997.
- DUARTE, L. T., *Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- HABERT, ALBERTO CLÁUDIO, BORGES, CRISTIANO PIACSEK, NOBREGA, RONALDO, *Processos de Separação por Membranas*. 1 ed. Rio de Janeiro, e-papers, 2006.

- HAO, J., RICE, P. A., STERN, S.A., et al., "Upgrading Low-Quality natural Gas With H₂S and CO₂ Selective Membranes. Part I. Process Design and Economics of Membrane Stages without Recycle Streams", *Journal of Membrane Science*, v. 209, pp. 177-206, 2002.
- ISMAIL, A. F., HASSAN, A. R., et al., "Effect of Additive Contents on the Performances and Structural Properties of Asymmetric Polyethersulfone (PES) Nanofiltration Membranes", *Separation and Purification Technology*, v. 55, pp. 98-109, 2007.
- ISMAIL, A. F., KUMARI, S. N., et al., "potential Effect of Potting Resin on the Performance of Hollow Fibre Membrane Modules in a CO₂/CH₄ Gas Separation System", *Journal of Membrane Science*, v. 236, pp. 183-191 2004.
- JIANG, L., CHUNG, TAI-SHUNG., LI, D. F., CAO, C., KULPRATHIPANJA, S., et al., "Fabrication of Matrimid/Polyethersulfone Dual-Layer Hollow Fiber Membranes for Gas Separation", *Journal of Membrane Science*, v. 240, pp. 91-103, 2004.
- KESTING, R. E., FRITZSHE, A. K., MURPHY, M. K., HANDERMANN, A. C., CRUSE, C. A., MALON, R. F., et al., "Process for Forming Asymmetric Gas Separation Membranes Having Graded Density Skins", US Patent 4871494, 1989.
- KOROS, W. J., MAHAJAN, R., et al., "Pushing The Limits On Possibilities For Large Scale Gas Separation: Which Strategies?", *Journal of Membrane Science*, v. 175, pp. 181-196, 2000.
- LEE, SH., KIM, BS., LEE, EW., PARK, YI. LEE, JM., et al., "The Removal of Acid Gases from Crude Natural Gas by Using Novel Supported Liquid Membranes", *Desalination*, v. 200, pp. 21-22, 2006.
- LI, Y., CAO, C., CHUNG, TS., PRAMODA, K. P., et al., "Fabrication of Dual-Layer Polyethersulfone (PES) Hollow Fiber Membranes with na Ultrathin Dense-Selective layer for Gas Separation", *Journal of Membrane Science*, v. 245, pp. 53-60, 2004.

- MADHAVAN, K., REDDY, B. S. R., et al., "Poly(Dimethylsiloxane-Urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas Transport Properties", *Journal of Membrane Science*, v. 283, pp. 357-365, 2006.
- MARK C. POTER, *Handbook of industrial membrane technology*. 1 ed., Noyes Publications, 1990.
- MEYER, H. S., GAMEZ, J. P., et al., "Gas Separation Membranes: coming of age for carbon dioxide removal from natural gas". *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, Oklahoma, USA, pp. 284, 1985.
- MULDER, MARCEL, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2 ed., Kluwer Academic Publishers, 1996.
- NAYLOR, T. deV., *Polymer membranes: materials, structures and separation performance*, v.8, n. 5, iSmithers Rapra, 1996.
- PARK, H. B., KIM, C. K., LEE, Y. M., et al., "Gas Separation of Polysiloxane/Polyether Mixed Soft Segment Urethane Urea membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 204, pp. 257-269, 2002.
- PEREIRA, C. C., *Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- POLLO, L. D., *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- REUVERS, A. J., "Membrane Formation. Diffusion Induced Demixing Processes in Ternary Systems", Ph.D. Dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1987.
- ROGERS, C. E., Chapter 2. In *Polymer Pemeability*, Comyn, J. (ed.), Elsevier Applied Science and Publishers Ltd: Netherlands.
- SERGINA, L., *Clarificação de Bebidas Fermentadas Utilizando o Processo de Microfiltração*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

- SRIDHAR, S., SMITHA, B., AMINABHAVI, T. M., et al., “Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes – A Review”. *Separation & Purification Reviews*, v. 36, pp. 113-174, 2007.
- SRIDHAR, S., SMITHA, B., RAMAKRISHNA, M., AMINABHAVI, T. M., et al., “Modified Poly(Phenylene Oxide) Membranes for the Separation of Carbon Dioxide From Methane”, *Journal of Membrane science*, v. 280, pp. 202-209, 2006.
- SRIDHAR, S., SURYAMURALI, R., SMITHA, B., AMINABHAVI, T. M., et al., “Development of Crosslinked Poly(Ether-Block-Amide) Membrane for CO₂/CH₄ Separation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 297, pp. 267-274, 2007.
- TORRESTIANA-SANCHEZ, B., ORTIZ-BASURTO, R. I., LA FUENTE, E. BD., et al., “Effect of Nonsolvents on Properties of Spinning Solutions and Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 152, pp. 19-28, 1999.
- VAN DE WITTE, P., DIJKSTRA, P. J., VAN DEN BERG, J. W. A., et al., “ Review: Phase Separation Process in Polymer Solutions in Relation to Membrane Formation”, *Journal of Membrane Science*, v.116, pp.1-31, 1996.
- WEILAND, R. H., DINGMAN, J. C., et al., “Effect of Blend Formulation on Selectivity in gas treating”, *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, Oklahoma, USA, pp. 268, 1995.
- WIENK, I.M., BOOM, R. M., BEERLAGE, M. A. M., et al, “Recent Advantages in the Formation of Phase Inversion Membranes Made From Amorphous or Semi-crystalline Polymers”, *Journal of Membrane Science*, v. 113, pp. 361-371, 1996.
- WOLIŃSKA-GRABCZYK, A., JANKOWSKI, A., et al., “Gas Properties of Segmented Polyurethanes Varying in the Kind of Soft Segments”, *Separation and Purification Technology*, v. 57, pp. 413-417, 2007.

XU, Z. L., CHUNG, T. S., HUANG, Y., et al., “Effect of Polyvinylpyrrolidone Molecular Weights on Morphology, Oil/Water Separation, Mechanical and Thermal Properties of Polyetherimide/polyvinylpyrrolidone hollow fiber membranes”, *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 74, pp. 2220-2233, 1999.

XU, Z. L., QUSAY, F. A., et al., “Polyethersulfone (PES) Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared by PES/Non-Solvent/NMP Solution”, *Journal of Membrane Science*, v. 233, pp. 101-111, 2004.

ZHANG, J., LU, J., LIU, W., XUE, Q., et al., “Separation of CO₂ and CH₄ through Two Types of Polyimide Membrane”, *Thin Solid Films*, v. 340, pp. 106-109, 1999.

AMBIENTEBRASIL – Ambiente Energia. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br/>. Acesso em 17 de abril de 2009.

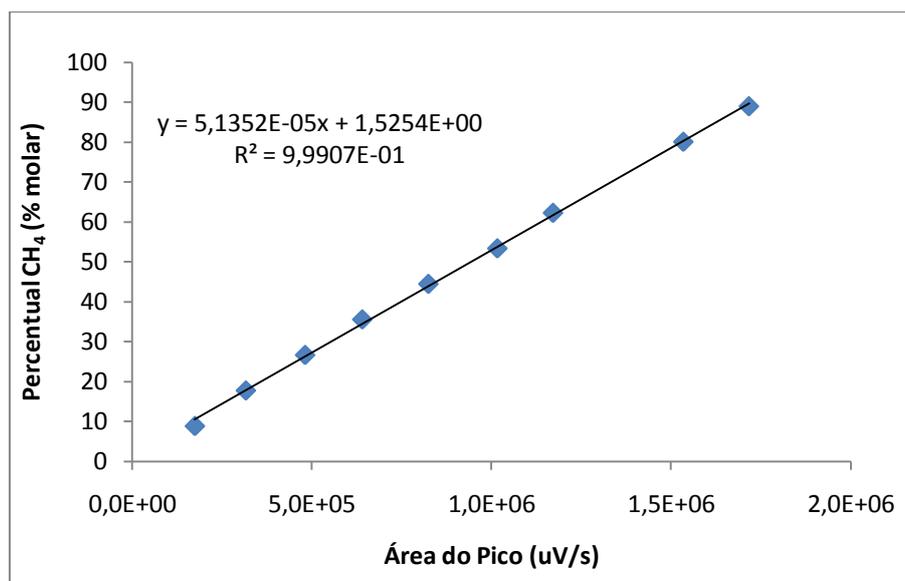
FIESC – O Portal da Indústria Catarinense. Disponível em: <http://www.fiesc.com.br/>. Acesso em 17 de abril de 2009.

GASPISA – Companhia de Gás do Piauí. Disponível em: <http://www.gaspisa.com.br/>. Acesso em 17 de abril de 2009.

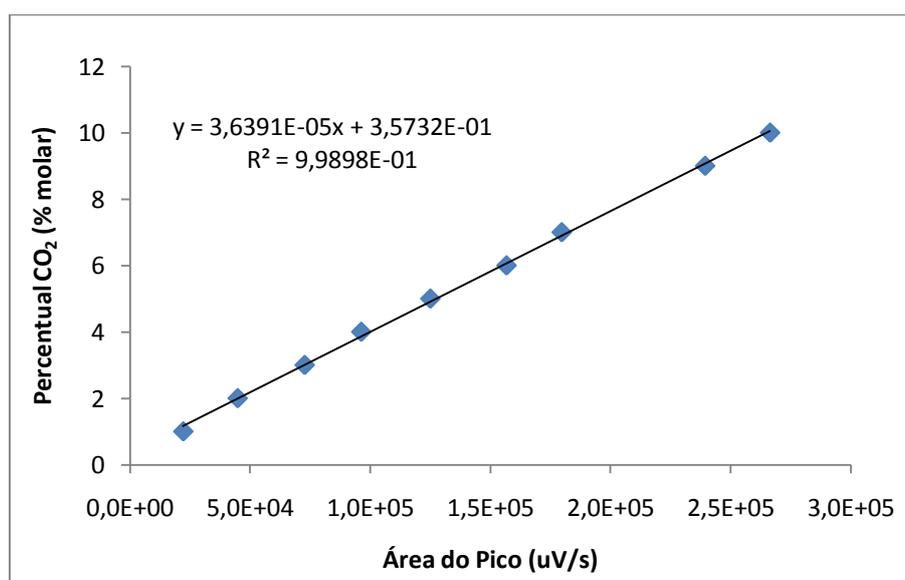
Anexo: Curvas de Calibração

Curvas de Calibração

- i) Curva de calibração para o CH₄ na determinação pelo CG-MS



- ii) Curva de calibração para o CO₂ na determinação pelo CG-MS



iii) Curva de calibração para o H₂S na determinação pelo CG-MS

