



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA SINTETIZADAS POR
IRRADIAÇÃO UV PARA A SEPARAÇÃO PROPANO/PROPENO

José Roberto Dias Dantas

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.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Março de 2020

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA SINTETIZADAS POR
IRRADIAÇÃO UV PARA A SEPARAÇÃO PROPANO/PROPENO

José Roberto Dias Dantas

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

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Aprovada por: Prof. Alberto Cláudio Habert
Prof. Cristiano Piacsek Borges
Prof. Liliane Damaris Pollo
Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MARÇO DE 2020

Dantas, José Roberto Dias

Desenvolvimento de Membranas de Transporte Facilitado Contendo Nanopartículas de Prata Sintetizadas por Irradiação UV para a Separação Propano/Propeno/ José Roberto Dias Dantas – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XVI, 108 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 82-89.

1. Membrana de Transporte Facilitado. 2. Nanopartícula de Prata. 3. Propeno. 4. Propano. 5. Irradiação UV. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“A ciência nunca resolve um problema
sem criar pelo menos outros dez”.*

George Bernard Shaw

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pela minha vida, por me dar saúde e força para não desistir e seguir acreditando que no final os resultados seriam obtidos e este trabalho seria realizado.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais Aloisio Jorge e Maria do Carmo por todo o amor e carinho com que me criaram e também por todo sacrifício que passaram para que eu tivesse uma ótima educação, não poderia ter tido pais mais maravilhosos, vocês são minha inspiração; e à minha tia Maria das Graças, toda minha jornada na UFF só foi possível graças a você seja morando em sua casa no Rio ou ajudando com as despesas do apartamento alugado em Niterói, muito obrigado.

Ao meu amor, Iasmin, por ser essa mulher maravilhosa, companheira, amiga e que tem me transformado em uma pessoa melhor todos os dias. Eu já lhe disse isso, mas desde que te conheci só coisas boas aconteceram em minha vida. Obrigado por todos os finais de semana de risadas e filmes nos quais eu podia me distrair e esquecer as dificuldades do mestrado. Sem você essa jornada teria sido muito mais difícil. Eu te amo!

Agradeço aos meus orientadores, Habert e Cristiano, pela oportunidade de trabalhar no PAM e também no projeto da Petrobrás. Cheguei à UFRJ sem saber o que eram membranas e hoje não consigo enxergar um mundo sem elas. Obrigado por todas as discussões envolvendo nossas membranas de prata e por me darem confiança e liberdade para abrir a mente e tentar novas abordagens para resolver os problemas que apareciam.

Aos meus companheiros de projeto, agradeço ao Antoniel por sempre ter compartilhado todo seu conhecimento em membranas de nanopartículas de prata e por me fazer refletir e pensar antes de realizar qualquer experimento; agradeço também ao Breno que entrou para somar, e muito, ao time; obrigado por toda ajuda, principalmente com os testes de UV-Vis.

Obrigado a todos do CEGN em especial ao Nicolas por toda ajuda com as válvulas, os transdutores e pelo bom humor de sempre; e à Cátia por ser essa pessoa feliz que contagia a todos, pelas conversas que sempre tornavam o ambiente mais leve em momentos de preocupação e é como você dizia: “pra ter graça tem que ter emoção!”.

Obrigado aos meus colegas do PEQ pelas risadas e conversas que me mostravam que eu não estava sozinho nos momentos de dificuldade.

Ao pessoal do LabTare, em especial à Viviane, Débora e Leandro, pela paciência e ajuda no uso do equipamento de UV-Vis.

Agradeço ao PEQ e à UFRJ pela infraestrutura e por todo o conhecimento que me foi transmitido.

Ao CNPQ, à FAPERJ e à Petrobrás pelo suporte financeiro.

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

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA SINTETIZADAS POR
IRRADIAÇÃO UV PARA A SEPARAÇÃO PROPANO/PROPENO

José Roberto Dias Dantas

Março/2020

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

O propeno é uma das principais matérias-primas da indústria petroquímica obtido juntamente com o propano, em uma mistura gasosa. O processo de separação mais utilizado hoje é a destilação criogênica, um processo altamente demandante em termos de energia e capital. Visando a diminuição de custos operacionais, redução de tamanho e altas seletividades as membranas de transporte facilitada vêm sendo estudadas como uma alternativa bastante promissora. Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de membranas de transporte facilitado a base de polituretano contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata sintetizadas por irradiação UV *in situ* na própria solução polimérica. Análises de espectrofotometria no UV-Vis revelaram ser possível o controle na taxa de conversão dos íons Ag^+ em nanopartículas, chegando-se à conversão máxima de 32,1%. Testes de permeação e sorção evidenciaram a capacidade de complexação da prata com a olefina; membranas contendo nanopartículas de prata apresentaram seletividade ideal de 675 e seletividade à sorção de 7,9. Testes de longa duração mostraram que o propeno tem um importante papel no aumento da estabilidade da membrana uma vez que, ao estar complexado com a olefina, a prata não interage tão fortemente com os grupos nucleofílicos do polímero, aumentando seu tempo de vida útil.

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

DEVELOPMENT OF FACILITATED TRANSPORT MEMBRANE CONTAINING
SILVER NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY UV IRRADIATION FOR
PROPANE/PROPENE SEPARATION

José Roberto Dias Dantas

March/2020

Advisors: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

Propene is one of the main raw material from the petrochemical industry obtained alongside with propane, in a gaseous mixture. The separation process more often applied nowadays is the cryogenic distillation, a process highly demanding in energy and capital. Aiming de reduction of operational costs, decreasing in size and high selectivity, the facilitated transport membranes have been studied as a very promising alternative. This work has the intent of developing polymeric facilitated transport membranes containing silver nanoparticles in different concentrations synthesized by UV irradiation *in situ* in the polymer solution itself. UV-Vis spectrophotometric analysis have revealed that it is possible to control the conversion rate of Ag^+ ions into nanoparticles, reaching a maximum conversion of 32.1%. Permeation and sorption tests showed the ability of silver to complex with olefin; membranes containing silver nanoparticles showed ideal selectivity of 675 and selectivity to sorption of 7.9. Long-term tests have shown that propene has an important role in increasing the stability of the membrane since, when it is complexed with olefin, silver does not interact as strongly with the nucleophilic groups of the polymer, increasing its useful life.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
Introdução.....	1
1.1. Separação Propeno/Propano.....	1
1.2. Objetivos Gerais da Dissertação.....	5
Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Processos de Separação por Membranas.....	6
2.2. Transporte de Gases por Membranas: Modelo de Sorção-Difusão.....	8
2.3. Fatores que Afetam a Permeabilidade de Gases em Membranas.....	14
2.4. Permeação de Gases em Membranas de Transporte Facilitado.....	22
Capítulo 3.....	45
Materiais e Métodos.....	45
3.1. Materiais.....	45
3.2. Metodologia de Síntese das Membranas.....	45
3.3. Caracterizações das Membranas.....	47
3.4. Testes de Desempenho das Membranas.....	48
Capítulo 4.....	52
Resultados e Discussões.....	52
4.1. Espectrofotometria no UV-Vis.....	52
4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	57
4.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	61
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
4.5. Testes de Desempenho com Propano e Propeno Puros.....	65
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	79
5.1. Conclusões.....	79
5.2. Sugestões para Trabalho Futuros.....	81

Referências Bibliográficas	82
Apêndice A – Preparo de Membranas de Transporte Facilitado Contendo Nanopartículas de Prata Sintetizadas por <i>Sputtering</i>	90
Apêndice B - Avaliação do Erro Associado às Medidas de Permeação e Sorção .	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção global de propileno 2010-2025 (adaptado de RAMANI, 2017).	1
Figura 2. Propriedades físicas e químicas de: a) propano e b) propeno.	2
Figura 3. Representação esquemática da permeação de uma mistura binária de gases por uma membrana polimérica, de acordo com o mecanismo de sorção-difusão (adaptado de (HABERT <i>et al.</i> , 2006).	7
Figura 4. Classificação das Membranas (adaptado de DAI <i>et al.</i> , 2016)	9
Figura 5. Mudança no volume específico para um polímero típico como função da temperatura (adaptado de BAKER, 2004).....	15
Figura 6. Isotermas de Sorção: a) Modelo da lei de Henry; b) Ocorrência de plastificação.	17
Figura 7. Isoterma de Sorção: Modelo da Dupla-Sorção	18
Figura 8. Isoterma de Sorção: Combinação dos modelos de Langmuir e Flory-Huggins	18
Figura 9. Efeito da temperatura na sorção de propeno puro em PUAg (REZENDE, 2016).....	20
Figura 10. Efeito da pressão na permeabilidade de membranas poliméricas. A) Gases leves em polímeros elastoméricos; B) Gases condensáveis em polímeros elastoméricos; C) Gases condensáveis em polímeros vítreos; D) Vapores orgânicos em polímeros vítreos (adaptado de KOROS e CHERN, 1987).....	22
Figura 11. Mecanismo de transporte facilitado ocorrendo em uma membrana eletrolítica (adaptado de FAIZ <i>et al.</i> , 2012b).	24
Figura 12. Complexação π entre a olefina e o íon Ag^+ (adaptado de (CAMPOS <i>et al.</i> , 2018).....	25
Figura 13. Estrutura química de carbonilas presentes em membranas eletrolíticas sólidas (adaptado de FAIZ <i>et al.</i> , 2012b).	28
Figura 14. Fórmula estrutural genérica de um poliuretano.	30
Figura 15. Espectros de FT-IR do poliuretano (a) sem modificação; (b) 10% (p/p) $AgNO_3$; (c) 1% (p/p) lactato de Ag; (d) 10% (p/p) lactato de Ag; (e) nanopartículas de prata (PAUL <i>et al.</i> , 2013).	31
Figura 16. Seletividade de propano/propeno com o tempo em membranas de $AgBF_4$ -PVP com o sem plastificantes (adaptado de JOSE <i>et al.</i> , 2001).	32

Figura 17. Seletividade ideal em membranas de EPR/Ag ⁰ /p-BQ (1:1:X) com variação na razão mássica de p-BQ para EPR (adaptado de KANG, <i>et al.</i> , 2007).....	35
Figura 18. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de prata contendo diferentes concentrações de PVP a partir da irradiação UV da solução aquosa de [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ (adaptado de XU <i>et al.</i> , 2008).....	38
Figura 19. Forma das AgNPs e sua relação com pico de absorção na região do UV-Vis (adaptado de MOCK <i>et al.</i> , 2002)	40
Figura 20. Espectro de FTIR do PU: (A) amostra sem irradiação; (B) amostra irradiada por 200h; (C) diferença entre o espectro (A) e (B) (adaptado de ROSU <i>et al.</i> , 2009)...	42
Figura 21 Rearranjo de Fries (ROSU <i>et al.</i> , 2009).....	42
Figura 22. Decomposição da estrutura de éster alifático (ROSU <i>et al.</i> , 2009).	43
Figura 23. Oxidação do grupo central metilênico (ROSU <i>et al.</i> , 2009).....	43
Figura 24. Fórmulas estruturais dos componentes do polímero utilizado.....	45
Figura 25. Esquema ilustrativo do método de preparo da membrana de PUAg.	47
Figura 26. Representação esquemática do sistema de permeação de gases puros.	49
Figura 27. Representação esquemática do sistema de sorção de gases puros.	50
Figura 28. Espectros de absorção no UV-Vis das membranas de PUAg com diferentes doses de radiação UV.	53
Figura 29. Espectro de UV-Vis das soluções de AgNPs de concentração conhecidas. .	54
Figura 30. Correlação entre a concentração e o pico de absorbância das soluções de AgNPs.....	54
Figura 31. Conversão de Ag ⁺ a Ag ⁰ em função da dose de radiação UV.	55
Figura 32. Evolução da coloração da solução de PUAg com a exposição à irradiação UV: a) PUAg (1,35); b) PUAg (2,70); c) PUAg (5,40).	57
Figura 33. Espectros de FT-IR das membranas de PU e PUAg ⁺	58
Figura 34. Espectros de FT-IR das membranas de PU e PUAg ⁺ na região de 1800-900 cm ⁻¹	58
Figura 35. Esquema ilustrativo das interações do íon Ag ⁺ e o poliuretano (a) interação entre o íon Ag ⁺ e o nitrogênio do grupo —NH; (b) interação entre o íon Ag ⁺ e o oxigênio da carbonila uretânica; (c) interação entre o íon Ag ⁺ e o oxigênio do grupo éter (adaptado de (WEN <i>et al.</i> , 2000).....	59
Figura 36. Espectros de FT-IR das membranas de PU, PUAg ⁺ e PUAg (16,65) com máxima quantidade de AgNPs.	60

Figura 37. Espectros de FT-IR das membranas de PU, PUA ^{g+} e PUA _(16,65) na região de 1800-900 cm ⁻¹	61
Figura 38. Termogramas de DMA das membranas de PU e PUA ^{g+}	62
Figura 39. Micrografia da face superior da membrana de PUA _(1,35)	63
Figura 40. Micrografia da seção transversal da membrana de PUA _(1,35)	63
Figura 41. Micrografia da face superior da membrana de PUA _(16,65)	64
Figura 42. Micrografia ampliada da face superior da membrana de PUA _(16,65)	65
Figura 43. Espectro de EDS da membrana de PUA _(16,65)	65
Figura 44. Efeito da conversão de Ag ⁺ na permeabilidade de propano e propeno em membranas de PUA _(16,65) irradiadas (dose de UV indicada entre parênteses em MJ/m ²)....	67
Figura 45. Valores de solubilidade para membranas de PU, PUA ^{g+} , e PUA _(16,65) com diferentes doses de radiação UV para propano e propeno puros.....	68
Figura 46. Formação de precipitado branco de AgCl após a extração do triflato de prata da membrana.....	70
Figura 47. Permeabilidade de propeno em função de íons prata presentes na membrana. O ponto em 0% de Ag ⁺ refere-se ao PU puro.....	72
Figura 48. Influência da concentração de íons prata na sorção de propano e propeno em membranas de PU. O ponto em 0% de Ag ⁺ refere-se ao PU puro.	73
Figura 49. Seletividade de sorção em função da concentração de íons prata presentes na membrana. A linha pontilhada refere-se aos dados relativos ao PU puro e o ponto em 0% de Ag ⁺ refere-se a membrana com AgNPs após a extração do triflato de prata.	73
Figura 50. Correlação entre seletividade ideal e a permeabilidade do propano em membranas de PU.....	74
Figura 51. Mudança na colocação da membrana de PUA ^{g+} 50% após 6 dias de permeação.....	75
Figura 52. Efeito do tempo sobre o espectro de UV-Vis da membrana de PUA ^{g+}	76
Figura 53. Efeito do tempo na permeabilidade e na seletividade da membrana de PUA _(6,75)	77
Figura 54. Representação de um processo de PVD por <i>sputtering</i>	90
Figura 55. Representação de uma membrana multi-camada.....	92
Figura 56. Representação esquemática do método de espalhamento de solução polimérica (adaptado de HABERT, et al., 2006).	93
Figura 57. Representação esquemática da técnica de dip-coating (adaptado de DAI, et al., 2016).....	94

Figura 58. Representação esquemática da técnica de spin-coating (adaptado de DAI, et al., 2016).....	94
Figura 59. <i>Spin Coater</i> da Spi Supplies modelo KW-4A.....	95
Figura 60. Metalizador modelo Q150R ES localizado no Laboratório de Membranas e Polímeros (PAM).....	96
Figura 61. Funcionalização das nanopartículas de sílica com prata por sputtering.	97
Figura 62. Esquema ilustrativo da metodologia 2 de preparo de membrana contendo AgNPs sintetizadas por <i>sputtering</i>	97
Figura 63. Membranas de PU com AgNPs adicionadas por <i>sputtering</i> em diferentes condições.	99
Figura 64. Termodesorção do propeno em membranas de PU e PUAg (0°C até temperatura ambiente).	100
Figura 65. Termodesorção do propeno em membranas de PU e PUAg (temperatura ambiente até 120°C).	101
Figura 66. Espectro de UV-Vis de SiNP funcionalizadas com nanopartículas de prata.	102
Figura 67. Perda de coloração da solução contendo SiNP funcionalizadas com AgNP.	104
Figura 68. Perda da banda de absorção característico da presença de AgNP.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Eletronegatividade dos metais de transição (FAIZ, <i>et al.</i> 2012b).	26
Tabela 2. Energia reticular de alguns sais comuns (KJ/mol) (adaptado de KANG <i>et al.</i> , 2001).....	27
Tabela 3. Dados de permeabilidade e seletividade para as membranas de PU puro e contendo 20% m/m dos sais CuCF_3SO_3 , AgSbF_6 e AgCF_3SO_3 (POLLO, 2008).	28
Tabela 4. Efeito da quantidade de Ag^+ na seletividade do propeno para diferentes grupos carbonilas: a) grupos éster; b) grupos cetona; c) grupos amida (FAIZ <i>et al.</i> , 2012b).....	29
Tabela 5. Resultados ilustrativos de membranas eletrolíticas com sal de prata, com e sem agentes estabilizantes, para a separação propano/propeno. ^a Seletividade Ideal. ^b Permeabilidade da Mistura (Barrer).....	34
Tabela 6. Resultados ilustrativos do uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores em membranas de transporte facilitado para a separação propano/propeno. ^a Seletividade Ideal.	37
Tabela 7. Relação entre a concentração e o pico de absorvância das soluções de AgNPs.	53
Tabela 8. Teores de Ag^+ e AgNP e conversão de Ag^+ a Ag^0 em função da dose de irradiação UV.	56
Tabela 9. Dados de conversão e pico de absorvância para a solução de PUAg com dose de $16,65 \text{ MJ/m}^2$	56
Tabela 10. Valores de permeabilidade e seletividade para membranas de PU, PUAg ⁺ , e PUAg com diferentes doses de radiação UV para propano e propeno puros.....	66
Tabela 11. Valores de solubilidade e seletividade à sorção para membranas de PU, PUAg ⁺ , e PUAg com diferentes doses de radiação UV para propano e propeno puros.	68
Tabela 12. Efeito do conteúdo de sal de prata (triflato de prata) em membranas de PU na permeabilidade e na seletividade ideal de propano/propeno.	69
Tabela 13. Efeito do conteúdo de sal de prata (triflato de prata) em membranas de PU na permeabilidade e na seletividade de sorção de propano/propeno.....	69
Tabela 14. Valores de solubilidade e seletividade da membrana de PUAg (6,75) antes e após a extração do triflato de prata.	70
Tabela 15. Efeito do conteúdo de Ag^+ em membranas de PU na permeabilidade e na sorção de propano e propeno.	71

Tabela 16. Permeabilidade e seletividade ideal da membrana de PUAg ⁺ 50% mantida em atmosfera de propano durante 5 dias.	75
Tabela 17. Permeabilidade e seletividade ideal da membrana de PUAg ⁺ 50% mantida em atmosfera de propeno durante 5 dias.	76
Tabela 18. Seletividade e permeância da mistura propeno/propano (razão molar 1:1) em membranas compostas de Ag- Açúcar/ BMIM ⁺ BF ₄ ⁻ (adaptado de MUN, <i>et al.</i> , 2009). 92	
Tabela 19. Valores de permeabilidade e seletividade com gases puros em membranas de PU e PUAg sintetizadas por sputtering.	99
Tabela 20. Quantidade de propeno desorvido (0°C até temperatura ambiente).	101
Tabela 21. Quantidade de propeno desorvido (temperatura ambiente até 120°C).	101
Tabela 22. Permeabilidade e seletividade ideal de propano e propeno em membranas de PU e PU-SiNP-Ag.	103
Tabela 23. Sorção de propano e propeno puros em membranas de PU e PU-SiNP-Ag.	103

Capítulo 1

Introdução

1.1. Separação Propeno/Propano

Olefinas são hidrocarbonetos insaturados com uma dupla ligação de grande importância para a indústria petroquímica. Especialmente as olefinas mais leves, como eteno e propeno, são matérias-primas fundamentais para a produção de plásticos a partir de suas polimerizações gerando o polietileno e o polipropileno, respectivamente. Eteno e propeno também são usados para a produção de outros compostos químicos como óxido de etileno (usado na síntese de surfactantes e detergentes) e 1,2-dicloroetano (intermediário na produção do monômero cloreto de vinila) a partir do eteno e ácido acrílico (outro importante intermediário na indústria de polímeros) a partir do propeno.

Dentre as principais matérias-primas de origem petroquímica o eteno aparece em primeiro lugar em termos de demanda mundial, enquanto o propeno ocupa a terceira posição e o metanol o segundo lugar (KUNKEL, 2015). A produção atual estimada para o propeno é de aproximadamente 140 milhões de toneladas e é previsto que até o ano de 2025 esse valor chegue a 160 milhões de toneladas, um aumento de cerca de 15%, como pode ser visto na Figura 1:

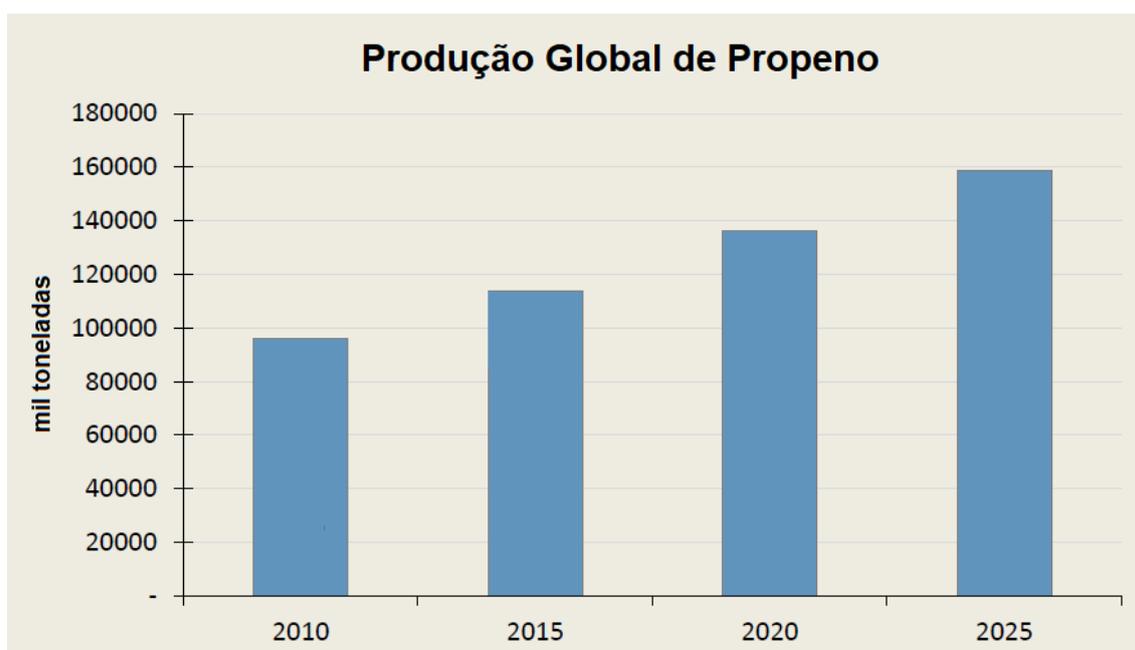


Figura 1. Produção global de propileno 2010-2025 (adaptado de RAMANI, 2017).

A produção de polímeros a partir destas olefinas requer um grau de pureza bastante elevado, com valores acima de 99,9% (FAIZ *et al.*, 2012a). Como elas são geralmente obtidas juntamente com suas parafinas correspondentes, técnicas para a separação destes hidrocarbonetos são de importância crucial na indústria petroquímica.

A produção do propeno tem início a partir do craqueamento a vapor da nafta e parafinas leves. Neste processo, o propeno é obtido juntamente com uma mistura de diversos gases como etano, propano, eteno, entre outros. Assim, a purificação do propeno é feita seguindo-se dois processos de destilação consecutivos. Na primeira, a fração C₃ de gases é separada da fração C₂, enquanto na segunda destilação o propeno é separado do propano. Esta última etapa, realizada por destilação criogênica, é um processo altamente demandante de energia o qual ocorre, tradicionalmente, em uma ou duas colunas de 150-200 pratos, em condições de baixas temperaturas (183-233 K) e altas pressões (15-20 bar) (FAIZ *et al.*, 2012a). De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, esta etapa tem um consumo energético estimado de $1,2 \cdot 10^{14}$ BTU (ELDRIDGE, 1993). Esta alta demanda de energia é justificada devido às semelhanças nas propriedades físico-químicas destes gases, como ponto de ebulição e pressão de vapor, as quais podem ser observadas na Figura 2.

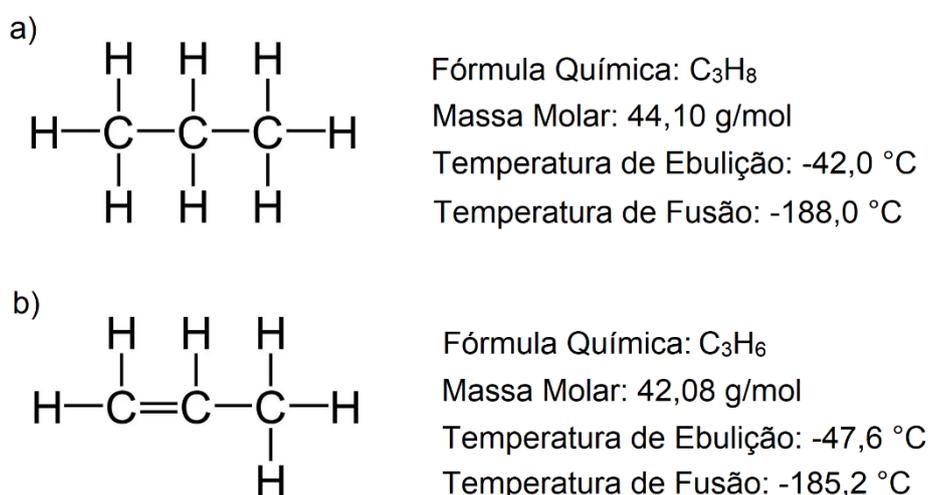


Figura 2. Propriedades físicas e químicas de: a) propano e b) propeno.

Assim, a busca por novas tecnologias que reduzam os custos operacionais, gastos energéticos e impactos ambientais tem norteado as pesquisas desenvolvidas nesta área. Uma alternativa amplamente estudada para substituir o método atual de separação de olefinas/parafinas leves é o uso de membranas devido ao seu baixo custo operacional (até

quatro vezes menor que a destilação) (FAIZ *et al.*, 2012a) e de manutenção. Isso ocorre, pois a separação de gases por membranas é feita através de um processo de transferência de massa através da solubilização do gás de maior afinidade na matriz polimérica e consequente difusão, enquanto a separação por destilação envolve a mudança de fase dos gases, o que requer muito mais energia. Nos últimos 30 anos, grandes esforços têm sido feitos para melhorar o desempenho de membranas para a separação de propano/propeno a fim de tornar possível a sua comercialização.

As membranas que apresentaram os melhores resultados foram aquelas com agentes transportadores em sua estrutura conhecidas como membranas de transporte facilitado (MTF). Nestas, as olefinas são transportadas por um mecanismo adicional ao mecanismo de sorção-difusão, ligando-se reversivelmente com o agente transportador e aumentando simultaneamente a seletividade e a permeabilidade da membrana. O agente complexante mais utilizado é a prata (I) e com ela muitas membranas têm sido sintetizadas com diferentes polímeros e sais de prata. Estas MTF apresentam desempenhos bastante satisfatórios em termo de separação dos gases, entretanto, seu tempo de vida útil é baixo devido à redução não controlada do íon prata. Como alternativa a essa instabilidade, o uso de nanopartículas de prata como transportadores têm recebido interesse em artigos publicados nos últimos anos. Estas membranas tem como principal característica sua maior estabilidade com bons desempenhos quando comparado às membranas com sais de prata.

A separação propano/propeno por membranas é estudada a mais de 50 anos pelo Laboratório de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) da COPPE/UFRJ, sendo a primeira dissertação sobre este tema defendida em 1970 utilizando-se membranas de polietileno para a separação destes gases (THURY, 1970). Somente em 2003 com a tese de doutorado de Luciana Duarte esta pesquisa foi retomada. Ela sintetizou membranas de transporte facilitado utilizando um poliuretano como matriz polimérica e estudou o uso de vários sais de prata e cobre a fim de determinar aquele que apresentasse as melhores características como agente transportador, com destaque para o triflato de prata (AgCF_3SO_3). Suas membranas apresentaram ótimos resultados de separação porém em pouco tempo a matriz polimérica era degradada devido à redução dos íons prata (DUARTE, 2003). Nos anos seguintes, passou-se a estudar o uso de nanopartículas de prata em membranas de poliuretano para a separação propano/propeno. Uma técnica de preparo *in situ* de nanopartículas através da irradiação UV do triflato de prata foi desenvolvida, conseguindo aumentar consideravelmente o tempo de via útil da membrana

(POLLO, 2008). Em estudos subsequentes com misturas de gases, observou-se a perda de seletividade da membrana devido ao fenômeno de plastificação. Com o objetivo de entender qual a contribuição da sorção e da difusão na separação propano/propeno, REZENDE (2016) desenvolveu um sistema de sorção tanto para gases puros quanto para misturas. Foi verificado que a sorção é a etapa dominante na separação dos gases pela membrana e que o propeno que se solubiliza na membrana de PUA_g chega a corresponder a 10% da massa da membrana a 30°C e 7 bar, comparado com 1,5% de inchamento pelo propano. Isso ocorre devido a elevada interação da prata com o propeno.

Nos trabalhos da literatura, a ação e o mecanismo de transporte facilitado de olefinas promovido por nanopartículas de prata ainda é objeto de discussão. Nos artigos que apontam essa ação, nem sempre está totalmente claro se existe ou não quantidade considerável de Ag⁺ residual do processo de redução na membrana. Assim, um estudo mais aprofundado de mecanismos de transporte e da influência das concentrações de Ag⁺ e das nanopartículas de prata se torna necessário para um desempenho otimizado de MTF, visando a separação propano/propeno. Duas técnicas de síntese de nanopartículas de prata serão abordadas com o objetivo de se obter membranas com composição controlada de Ag⁺/AgNP, e assim, estudar a contribuição individual destas espécies nas suas propriedades de transporte: a irradiação UV e o *sputtering*. Enquanto o método de irradiação UV será apresentada ao longo da dissertação, a técnica de *sputtering* será mais bem explorada no Apêndice A deste trabalho.

1.2. Objetivos Gerais da Dissertação

Dando continuidade aos estudos já realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório PAM, essa dissertação tem como objetivo geral obter membranas de transporte facilitado de propriedades e composição controladas e estudar a influência da concentração de nanopartículas de prata nas suas propriedades de transporte, visando a separação propano/propano.

Os objetivos específicos:

- 1) Obter e elucidar a formação controlada de nanopartículas de prata em membranas pelo método químico de irradiação UV
- 2) Obter membranas com nanopartículas de prata geradas e depositadas na superfície da membrana pela técnica de *sputtering*.
- 3) Avaliar o desempenho destas membranas na separação de misturas propano/propano, por permeação gasosa e testes de sorção.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente recentes quando comparados com outros processos já tradicionais na indústria química como a destilação, absorção, centrifugação, extração por solventes, etc. Os primeiros estudos com membranas datam de 1784 quando o abade francês Jean-Antoine Nollet, ao observar a permeação de água em um diafragma, chamou esse fenômeno de “osmose”. Ao longo dos séculos XIX e XX membranas era usadas apenas em laboratórios como ferramentas para o desenvolvimento de teorias da física e da química. Assim, os PSM chegaram à escala industrial somente em 1960 quando Loeb e Sourirajan desenvolveram um método de preparo de membranas livre de defeitos, alto fluxo e com grande retenção de sais, hoje conhecida como técnica de inversão de fase por imersão precipitação (BAKER, 2004).

Membranas podem ser definidas como barreiras entre duas ou mais fases que, na presença de um diferencial de potencial (força motriz) entre as fases, permite a passagem de espécies com velocidades distintas. A Figura 3 mostra a representação esquemática da permeação de uma mistura gasosa binária através de uma membrana polimérica, de acordo com o mecanismo de sorção-difusão. Neste caso, a força motriz responsável pelo transporte dos gases é a diferença de pressão parcial entre os lados da membrana, sendo a pressão no lado da alimentação (p_1) maior que a pressão do lado do permeado (p_2). Os gases na alimentação difundem até atingir a membrana onde ocorre o processo de dissolução destes no polímero. Em seguida, as moléculas de gás difundem pelas cadeias poliméricas saindo da região de maior concentração ($C_{1,m}$) para a região de menor concentração ($C_{2,m}$). Logo depois, ocorre a dessorção das moléculas do gás e consequente difusão destas no permeado.

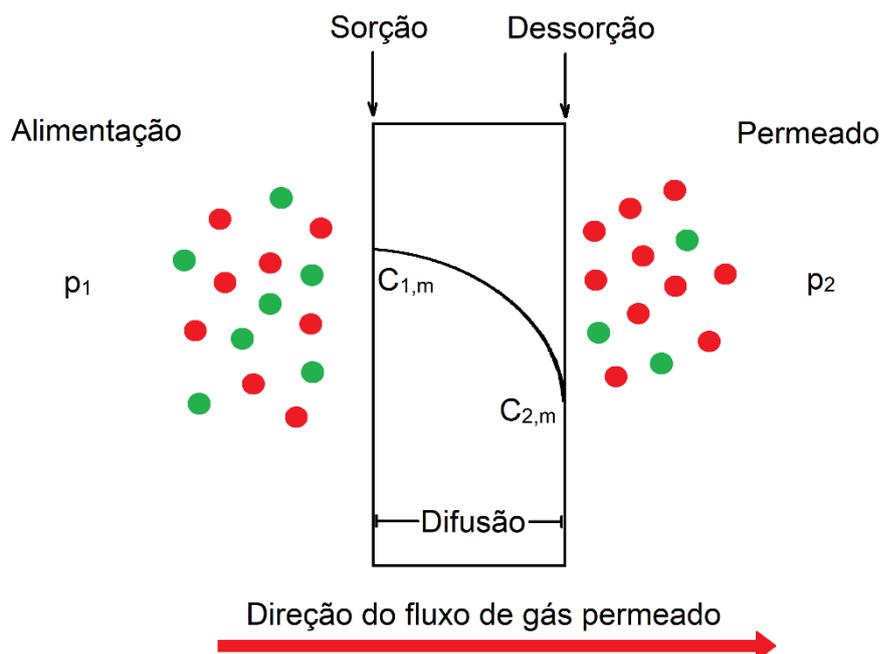


Figura 3. Representação esquemática da permeação de uma mistura binária de gases por uma membrana polimérica, de acordo com o mecanismo de sorção-difusão (adaptado de (HABERT *et al.*, 2006).

De modo geral, a membrana é alimentada por uma corrente e devido a presença de uma força motriz, parte da alimentação atrevesa a membrana e é chamada de permeado; a fração da corrente de alimentação que é retida pela membrana é chamada de concentrado. Esta força motriz que promove o transporte através da membrana é o resultado da diferença de potencial eletroquímico e da espessura da membrana, que pode ser expressa pelo gradiente de pressão, como em processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa; o gradiente de concentração, como na diálise; o gradiente de pressão parcial, como na permeação de gases e pervaporação; e ainda o gradiente de potencial elétrico como na eletrodiálise.

O desempenho da membrana é determinado por dois parâmetros principais: a seletividade e o fluxo de permeado através da membrana. Para o caso de soluções aquosas a seletividade é expressa em termos de retenção (R) do soluto, onde C_f é a concentração da alimentação e C_p é a concentração do permeado:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (1)$$

Para o caso de misturas gasosas ou vapores tem-se dois tipos de seletividade. A seletividade ideal que é uma medida obtida a partir da razão entre a permeabilidade dos gases puros:

$$\alpha_{ideal} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

E a seletividade de mistura, para uma mistura de gases, que pode ser obtida pela relação entre a composição da corrente de permeado (y_A/y_B) e a composição da corrente de alimentação (x_A/x_B):

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (3)$$

2.2. Transporte de Gases por Membranas: Modelo de Sorção-Difusão

As membranas podem ser classificadas de acordo com sua natureza, estrutura, geometria e mecanismo de transporte, conforme a Figura 4. Quanto ao mecanismo de transporte as membranas podem ser classificadas como porosas ou densas. O mecanismo que descreve o transporte em membranas porosas é o modelo de fluxo de poro, no qual espécies a serem separadas são excluídas (retidas) de acordo com o seu tamanho e o tamanho dos poros. Se o tamanho dos poros forem de 0,1 μm ou maior a permeação dos gases ocorrerá por fluxo convectivo descrito pela Lei de Poiseuille. Para membranas com poros menores que 0,1 μm , em que seu diâmetro equivalente é menor que o livre percurso médio da molécula de gás permeante, o número de colisões das moléculas do gás é maior com as paredes do poro do que com as próprias moléculas do gás; nesta região, a permeação gasosa é chamada de difusão de Knudsen.

Já o transporte em membranas densas é descrito pelo modelo de sorção-difusão, proposto por Thomas Graham em 1866, no qual as espécies permeantes primeiramente são solubilizadas no material da membrana pelo lado da alimentação e em seguida difundem através desta até chegar no lado do permeado, onde são dessorvidas (BAKER,

2004); a separação neste caso depende das diferentes solubilidades (termodinâmica) e difusidades (cinética) dos componentes na membrana.

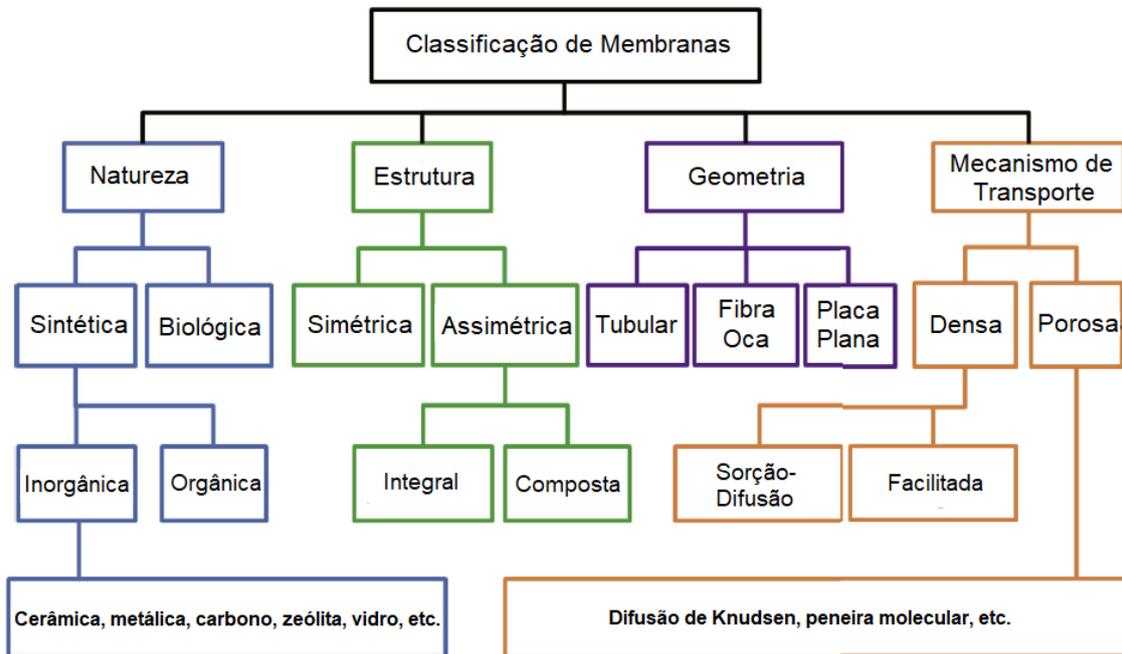


Figura 4. Classificação das Membranas (adaptado de DAI *et al.*, 2016)

O ponto de partida para a descrição matemática do modelo de sorção-difusão é a consideração de que o fluxo de permeante ao longo da membrana é proporcional à força motriz, representada pelo gradiente de potencial químico:

$$J_{i,x} = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (4)$$

onde $J_{i,x}$ é o fluxo do componente i na direção x , $d\mu_i/dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i e L_i é o coeficiente de proporcionalidade (não necessariamente constante) entre o fluxo e o gradiente de potencial químico.

O gradiente de potencial químico ou, de forma mais geral, potencial eletroquímico, pode ser representado em função da concentração, pressão, temperatura e potencial elétrico. Para o caso da permeação de gases, a força motriz pode ser representada em função da concentração, pressão e temperatura:

$$d\mu_i = RTd \ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad (5)$$

onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura do sistema, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i , n_i é a fração molar do componente i , v_i é o volume molar do componente i e p é a pressão do sistema.

Considerando a hipótese de que ao longo da espessura da membrana a pressão é constante, que o gradiente de potencial químico é principalmente determinado pelo gradiente de concentração e que o coeficiente de atividade γ_i é constante, a equação (4) pode ser combinada com a equação (5), gerando:

$$J_{i,x} = \frac{-L_i RT}{n_i} \frac{dn_i}{dx} \quad (6)$$

De modo geral é mais conveniente trabalhar em termos de concentração C_i do que fração molar n_i . Estas duas grandezas se relacionam pela seguinte equação:

$$C_i = m_i \rho n_i \quad (7)$$

onde m_i (g/mol) é a massa molar do componente i e ρ (mol/cm³) é a densidade molar.

Combinando as equações (6) e (7) temos:

$$J_{i,x} = \frac{-L_i RT}{C_i} \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (8)$$

A equação (8) têm a mesma forma que a primeira Lei de Fick, e definindo o termo $L_i RT/C_i$ como a difusividade (D_i) da molécula “ i ” no material que forma a membrana, temos:

$$J_{i,x} = D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (9)$$

Integrando esta equação ao longo da espessura da membrana, temos:

$$J_{i,x} = D_i \frac{(C_{i_o} - C_{i_l})}{l} \quad (10)$$

onde C_{i0} é a concentração do componente i na membrana no lado da alimentação e C_{i1} é a concentração do componente i na membrana no lado do permeado.

Porém, é mais fácil medir a pressão na fase gasosa do que a concentração de determinado componente na membrana. Assim, mais uma hipótese deve ser considerada: as interfaces da membrana e da fase gasosa (tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado) estão em equilíbrio. Portanto o potencial químico do componente i na fase gasosa é igual ao potencial químico do componente i na superfície da membrana:

$$\mu_i = \mu_{i(m)} \quad (11)$$

Para a fase gasosa (compressível) o volume molar muda com a pressão e considerando um mistura de gases ideais, a integração da equação (5) fornece:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln\left(\frac{p}{p_i^{sat}}\right) \quad (12)$$

onde μ_i^o é o potencial químico da espécie i pura nas condições de referência e p_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i .

Para a fase membrana (incompressível) o volume não muda com a pressão; assim, a integração da equação (5) fornece:

$$\mu_{i(m)} = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_{i(m)} n_{i(m)}) + v_i(p - p_i^{sat}) \quad (13)$$

Igualando as equações (12) e (13) e rearranjando, temos a seguinte expressão:

$$n_{i(m)} = n_i \cdot \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}}\right) \cdot \left(\frac{p}{p_i^{sat}}\right) \cdot \exp\left[\frac{-v_i(p - p_i^{sat})}{RT}\right] \quad (14)$$

O termo exponencial é a correção de Poyting que expressa os desvios da fase fluida devido ao efeito da pressão. Para este processo de separação o termo exponencial é aproximadamente igual a 1. Ainda, o produto $p \cdot n_i$ é a pressão parcial do componente i na fase gasosa. Assim, a equação (14) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$n_{i(m)} = \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}} \right) \cdot \left(\frac{p_i}{p_i^{sat}} \right) \quad (15)$$

Combinando as equações (7) e (15) temos:

$$C_{i(m)} = m_i \rho_{(m)} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}} \right) \cdot \left(\frac{p_i}{p_i^{sat}} \right) \quad (16)$$

Como já mencionado, a primeira etapa no mecanismo de transporte através de membranas densas é a sorção do permeante no material da membrana. Esta dissolução da molécula do permeante na membrana ocorre em duas partes: primeiramente, a espécie química é adsorvida na superfície do material e em seguida ela é absorvida pelo material ocorrendo a sua mistura. No equilíbrio, a quantidade de gás dissolvido na superfície da membrana pode ser relacionada com a pressão deste mesmo gás pela equação:

$$C_{i(m)} = S_i \left(C_{i(m)} \right) \cdot p_i \quad (17)$$

onde $S_i(C_{im})$ é o coeficiente de solubilidade do componente i, o qual depende da concentração de i na membrana. Em processos a baixas pressões, a relação entre a fase gasosa e a fase membrana pode ser descrita pela lei de Henry:

$$C_{i(m)} = k_D \cdot p_i \quad (18)$$

onde k_D ($\text{cm}^3_{\text{gás}}(\text{CNTP})/\text{cm}^3_{\text{pol.}}\text{bar}$) é a constante de Henry que expressa um coeficiente de partição das moléculas de gás entre a fase membrana e a fase gasosa, quando esta não depende da concentração de gás dissolvido na membrana. Comparando as equações (16) a (18) observamos que o coeficiente de solubilidade pode ser expresso pela seguinte relação:

$$S_i = k_D = \frac{m_i \rho_{(m)} \gamma_i}{\gamma_{i(m)} p_i^{sat}} \quad (19)$$

A permeabilidade de um componente i em uma membrana é definida pelo produto do coeficiente de solubilidade pelo coeficiente de difusividade:

$$P_i = D_i S_i = \frac{D_i m_i \rho_{(m)} \gamma_i}{\gamma_{i(m)} p_i^{sat}} \quad (20)$$

Esta equação mostra que elevados coeficientes de permeabilidade podem ser obtidos para compostos com as seguintes propriedades: elevado coeficiente de difusão (D_i), fácil condensabilidade (elevado γ_i e baixa p_i^{sat}) e alta afinidade do gás pelo material da membrana (pequeno $\gamma_{i(m)}$). De maneira geral, o aumento da massa molar dos permeantes ocasiona uma diminuição tanto no valor de p_i^{sat} , quanto no valor de D_i , criando um efeito competitivo no coeficiente de permeabilidade.

Entretanto, esta não é a maneira mais prática de se obter a permeabilidade de uma membrana. Combinando as equações (10), (17) e (20), a permeabilidade pode ser expressa por:

$$P_i = \frac{J_{i,x} \cdot l}{(p_{i_o} - p_{i_l})} \quad (21)$$

onde p_{i_o} é a pressão parcial do componente i no lado da alimentação e p_{i_l} é a pressão parcial do componente i no lado do permeado. Assim, sabendo o fluxo de moléculas do gás que atravessa a membrana, sua espessura e a pressão no lado da alimentação e permeado, é possível estimar a permeabilidade do gás.

Duas unidades são usualmente usadas para expressar a permeabilidade de uma membrana. Para membranas simétricas de espessura conhecida, a permeabilidade é expressa em Barrer:

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

Já membranas assimétricas ou aquelas em que a espessura da camada seletiva é desconhecida, utiliza-se a o permeância, que é a razão entre a permeabilidade e a espessura da membrana, expressa em GPU (*Gas Permeation Unit*):

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

2.3. Fatores que Afetam a Permeabilidade de Gases em Membranas

2.3.1. Estrutura Química da Membrana

As membranas sintéticas comerciais podem ser produzidas a partir de diferentes materiais recebendo a seguinte classificação: membranas orgânicas e inorgânicas. As membranas inorgânicas são uma classe bastante importante de membranas destacando-se por sua elevada resistência térmica e química, além de sua notável estabilidade mecânica. Dentre os materiais inorgânicos destacam-se a cerâmica, sendo os principais representantes os óxidos de silício, alumínio, zircônio ou titânio, usados na fabricação de membranas microporosas com um bom controle de distribuição de poros; e os metais, como paládio, prata, tungstênio e molibdênio que são empregados puros ou em ligas com níquel, rádio e outros, usados na fabricação de membranas densas, principalmente para separação de gases (HABERT *et al.*, 2006).

Porém, os materiais orgânicos, como os polímeros, são os mais utilizados em quase todos os tipos de separação por membranas devido à sua grande versatilidade.

2.3.2. Difusão em Polímeros

As membranas poliméricas densas são caracterizadas por enormes cadeias de macromoléculas que estão em constante movimento. Esta mobilidade segmental das cadeias poliméricas depende de diversos fatores como o grau de insaturações, a presença ou não de ligações cruzadas, o grau de cristalinidade, a natureza dos substituintes e a temperatura do sistema. De acordo com a flexibilidade das cadeias poliméricas, os polímeros podem ser classificados como elastoméricos ou vítreos. Polímeros elastoméricos são aqueles que apresentam uma grande mobilidade de suas cadeias e tempos de relaxação curtos, atingindo um novo estado de equilíbrio mais rapidamente; são caracterizados pela ausência de insaturações, de ligações cruzadas e/ou de substituintes volumosos. Já os polímeros vítreos apresentam mobilidade segmental bastante restrita e tempos de relaxação mais longos. A temperatura em que um polímero

passa de seu estado elastomérico para o estado vítreo, ou seja, estado em que cessam a mobilidade segmental das cadeias, é chamado de temperatura de transição vítrea (T_g). De modo geral, polímeros elastoméricos apresentam baixas T_g , enquanto polímeros vítreos altos valores de T_g (MULDER, 1996).

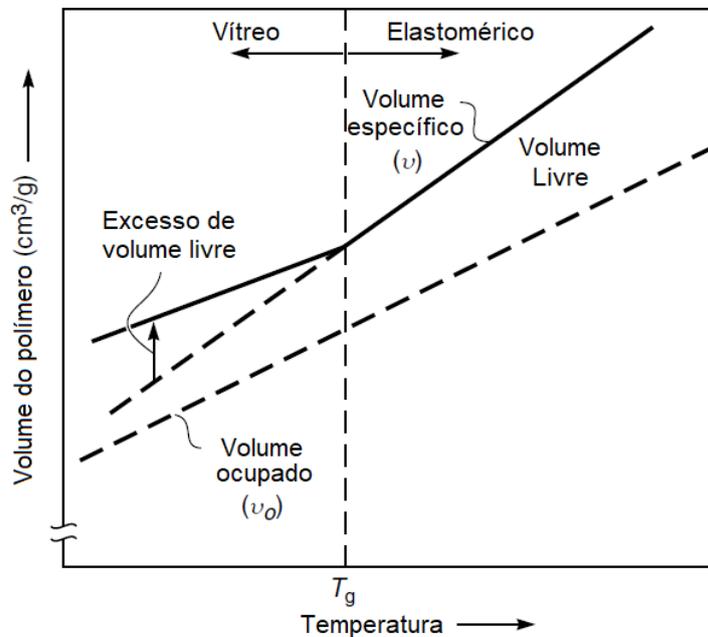


Figura 5. Mudança no volume específico para um polímero típico como função da temperatura (adaptado de BAKER, 2004).

Como pode-se esperar a mobilidade segmental está intimamente relacionada com as propriedades de transporte da membrana. Durante o movimento das cadeias poliméricas surgem pequenos “vazios” de tamanhos e frequências dependentes desta agitação. Estes vazios são chamados de volume livre (v_f) e são através destes que as moléculas de gás difundem ao longo da espessura da membrana. Este modelo de difusão na matriz polimérica foi proposto por COHEN e TURNBULL (1959). Logo, polímeros elastoméricos, de modo geral, devido a maior frequência de surgimento de vagas de tamanho suficiente para acomodar a molécula do gás, apresentam volume livre maior que polímeros vítreos, como pode ser observado na Figura 5, e a difusão do permeante é maior. O volume livre em um polímero pode ser calculado pela equação (22).

$$v_f = \frac{v - v_o}{v} \quad (22)$$

onde v (cm^3/g) é o volume específico do polímero e v_o (cm^3/g) é o volume ocupado pelas próprias moléculas de polímero.

Outro fator que afeta a difusividade do permeante pela matriz polimérica é o seu grau de cristalinidade. Polímeros semicristalinos são aqueles que apresentam regiões de ordenamento e empacotamento das cadeias poliméricas. Estas regiões cristalinas, diferentemente das regiões amorfas, são impermeáveis e reduzem a mobilidade segmental das cadeias do polímero, impedindo a rotação dos segmentos de cadeia, aumentando a rigidez e diminuindo os coeficientes de difusão.

2.3.3. Sorção em Polímeros

A solubilidade do gás na matriz polimérica também está relacionado com a natureza do polímero. Como já visto, a solubilidade depende da condensabilidade do gás no polímero, mas também das interações entre estes. A relação entre as concentrações do componente na fase polimérica e gasosa, a temperatura constante, é estabelecida pelas isotermas de sorção.

A sorção de gases leves em polímeros elastoméricos, em sistemas cuja interação gás-polímero é fraca, é bem descrita pela Lei de Henry já apresentada na equação (18) e é mostrada na Figura 6, item a).

A sorção de gases condensáveis em polímeros elastoméricos, em que há uma forte interação gás-polímero, apresentam desvios consideráveis em relação à Lei de Henry. Neste sistema, os gases são facilmente dissolvidos na matriz polimérica afastando as cadeias e causando o inchamento da membrana. Este fenômeno é chamado de plastificação e pode ser observado na Figura 6, item b). Nesse caso, o coeficiente de solubilidade passa a ser uma função da concentração de gás na matriz polimérica $S(C)$, e o modelo de Flory-Huggins pode ser utilizado para descrever a etapa de sorção (FLORY, 1942; 1953):

$$\ln\left(\frac{p}{p^{sat}}\right) = \ln \Phi_g + (1 - \Phi_g) + \chi(1 - \Phi_g)^2 \quad (23)$$

onde p é a pressão do gás na condição de equilíbrio, p^{sat} é a pressão de saturação do gás, χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins (quando $\chi \geq 2$ as interações polímero-gás são pequenas e quando $\chi \leq 0,5$ essa interação é muito forte, e dependendo da intensidade,

pode ocorrer a dissolução de um polímero não reticulado) e Φ_g é a fração volumétrica do gás no polímero ($\text{cm}^3_{\text{gás}}/\text{cm}^3_{\text{polímero}}$) dada por:

$$\Phi_g = \frac{1}{1 + \frac{\rho_g}{\rho_{pol} \cdot C}} \quad (24)$$

onde ρ_g é a massa específica do gás, ρ_{pol} é a massa específica do polímero e C é a concentração de gás dissolvido no polímero.

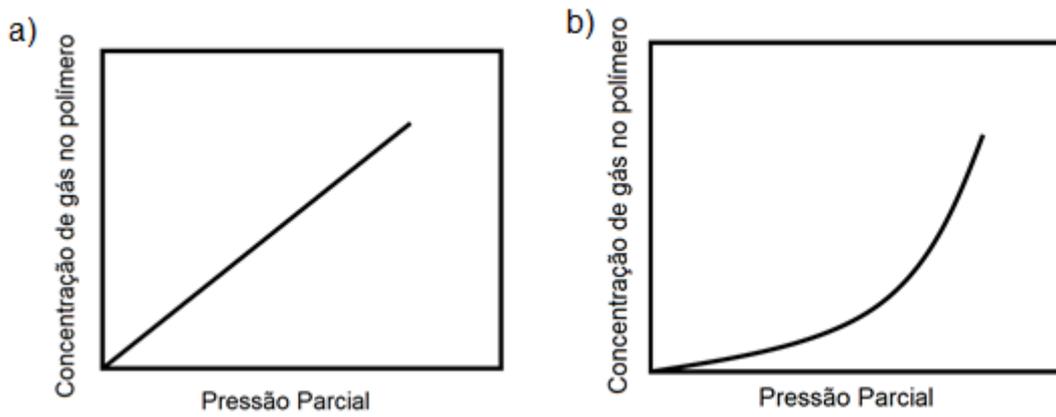


Figura 6. Isothermas de Sorção: a) Modelo da lei de Henry; b) Ocorrência de plastificação.

A sorção em polímero vítreos é bem representada pelo modelo de dupla-sorção (BARRER, 1958) no qual o gás é solubilizado, simultaneamente, em duas regiões, cuja isoterma é apresentada na Figura 7. Na primeira, descrita pela Lei de Henry, ocorre a efetiva dissolução das moléculas do gás no polímero, de concentração C_D . Já a segunda região, descrita pela isoterma de Langmuir, é caracterizada pela baixa mobilidade segmental das cadeias e admitti-se a dissolução das moléculas do gás, de concentração C_H , em microcavidades fixas que se comportam como sítios de adsorção:

$$C_H = \frac{C'_H bp}{1 + bp} \quad (25)$$

onde C'_H é a constante de saturação dos sítios de adsorção e b é uma constante de afinidade entre o gás e o polímero. Assim, o modelo de dupla-sorção é dado pela soma da concentração nas duas regiões:

$$C = k_d p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (26)$$

Já a sorção de gases com elevada solubilidade, como vapores orgânicos, em polímeros vítreos, como observada por BERENS em 1975, é bem descrita por uma combinação dos modelos de Langmuir e Flory-Huggins. Esta isoterma de sorção, apresentada na Figura 8, tem um ponto de inflexão o qual delimita a transição do estado vítreo e elastomérico.

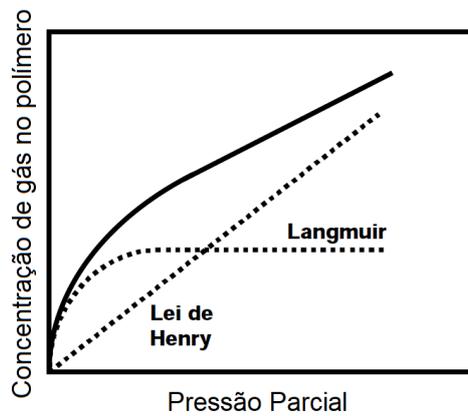


Figura 7. Isoterma de Sorção: Modelo da Dupla-Sorção

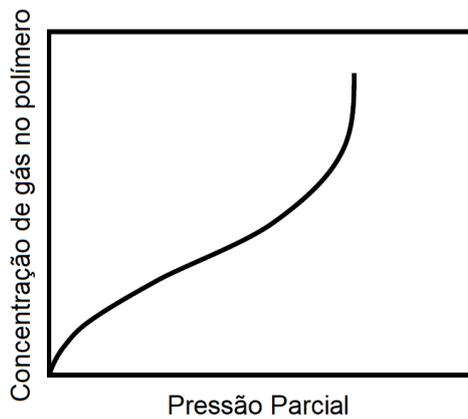


Figura 8. Isoterma de Sorção: Combinação dos modelos de Langmuir e Flory-Huggins

2.3.4. Influência da Temperatura

A temperatura tem grande importância na sorção e difusão de permeantes na membrana, uma vez que ela altera a mobilidade segmental das cadeias poliméricas.

A sorção é relacionada à temperatura a partir da relação de van't Hoff (HABERT *et al.*, 2006):

$$S(T) = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (27)$$

onde S_0 é um coeficiente independente da temperatura que leva em conta os efeitos entrópicos decorrentes do processo de solubilização e ΔH_s é a entalpia de sorção do gás na membrana. A entalpia de sorção pode ser quebrada em duas etapas: primeiramente, o gás deve ser condensado ao entrar em contato com a membrana (ΔH_c); depois ocorre o processo de dissolução e mistura com a matriz polimérica (ΔH_m):

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m \quad (28)$$

Para gases de baixa massa molar a etapa de condensação é desprezível e a entalpia de sorção é apenas a entalpia de mistura que é positiva. Assim, o aumento na temperatura de permeação implica no aumento de sorção do gás na membrana. Para gases condensáveis de alto peso molecular a entalpia de condensação é, geralmente, negativa e maior do que a entalpia de mistura; logo, a entalpia de sorção é negativa e o aumento na temperatura implica na diminuição da sorção do gás na membrana (GHOSAL & FREEMAN, 1994).

REZENDE (2016) estudou o efeito da temperatura sobre a sorção de propano e propeno em membranas de PU puro e contendo nanopartículas de prata (PUAg) preparadas a partir de uma solução polimérica contendo 50% (m/m) de triflato de prata, observando que a concentração de propeno solubilizado na membrana de PUAg reduzia consideravelmente com o aumento da temperatura do sistema. Para uma pressão final de 4 bar de propeno, a concentração de gás na membrana variava de aproximadamente 72 cm^3 (STP). cm^{-3} a 15°C para 16 cm^3 (STP). cm^{-3} a 60°C, como pode ser observado na Figura 9.

A sorção de propano puro na membrana de PUAg também diminuía com o aumento da temperatura porém em menor intensidade.

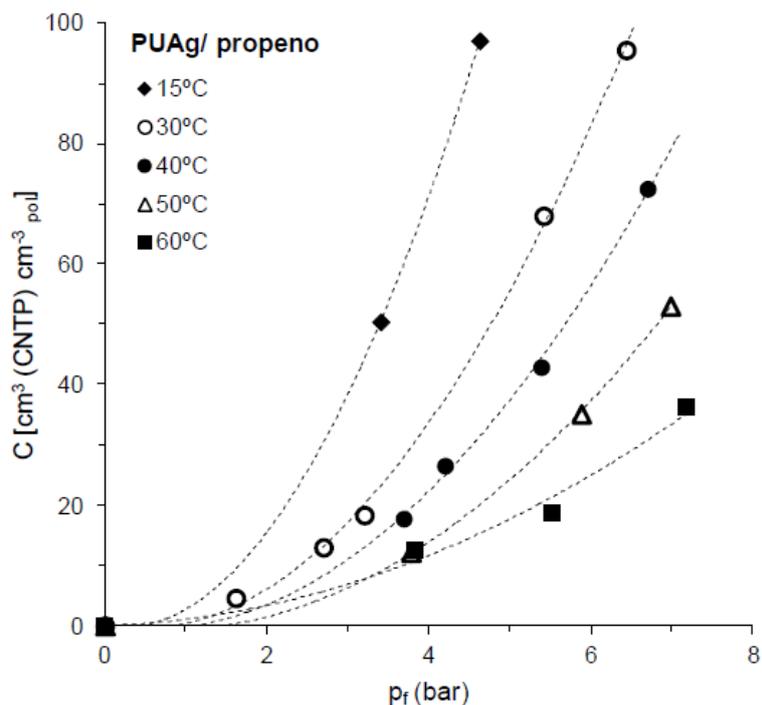


Figura 9. Efeito da temperatura na sorção de propeno puro em PUAg (REZENDE, 2016)

A difusão, por sua vez, é relacionada à temperatura a partir de uma relação tipo Arrhenius (HABERT *et al.*, 2006):

$$D(T) = D_o \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (29)$$

onde D_o é o fator pré exponencial e E_d é a energia de ativação envolvida no processo de difusão e está associada à energia requerida para a formação de vagas na matriz polimérica, uma vez que a energia coesiva entre as moléculas do meio deve ser superada. De modo geral, a energia de ativação é sempre positiva e um aumento na temperatura do sistema implica em um aumento da difusão das moléculas do gás pela membrana.

Como a permeabilidade é definida como o produto da sorção pela difusão, temos que ela pode ser escrita em função da temperatura como:

$$P(T) = P_o \cdot \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (30)$$

onde E_p é a energia de ativação de permeação. Esta energia é a soma das entalpias de sorção e da energia de ativação da difusão:

$$E_p = \Delta H_s + E_d \quad (31)$$

Em termos de permeabilidade é difícil prever o que acontece com a variação de temperatura. A difusão sempre aumenta com o aumento de temperatura, porém a sorção pode aumentar ou diminuir dependendo da natureza do gás permeado. Assim, o comportamento da permeabilidade com a temperatura depende se a sorção ou a difusão é a etapa dominante. De modo geral, em polímeros elastoméricos, a etapa dominante é a sorção, enquanto em polímeros vítreos, a etapa dominante é a difusão.

2.3.5. Influência da Pressão

A pressão também afeta de maneira significativa o transporte de gás através da membrana. O aumento da pressão leva à competição de dois efeitos distintos na membrana: um é a diminuição da permeabilidade devido à compactação da membrana e o outro é o aumento da permeabilidade causado pelo efeito da plastificação.

Em polímeros elastoméricos a permeabilidade de gases com baixa solubilidade é constante e, portanto, independente da pressão do sistema. Por outro lado, a permeabilidade de gases mais condensáveis tende a aumentar com a pressão, indicando o fenômeno de plastificação.

Já em polímeros vítreos, a permeabilidade de gases condensáveis diminui com o aumento da pressão, indicando a prevalência do efeito de compactação da membrana, que leva ao aumento da densidade do polímero. Em contrapartida, a permeabilidade de vapores orgânicos tende a diminuir a baixas pressões, indicando o efeito de compactação da membrana, porém ao atingir uma determinada pressão a permeabilidade volta a subir, mostrando que o efeito mais pronunciado passa a ser o de plastificação da membrana.

A maneira como a permeabilidade de diferentes polímeros é afetada pela pressão é apresentada na Figura 10.

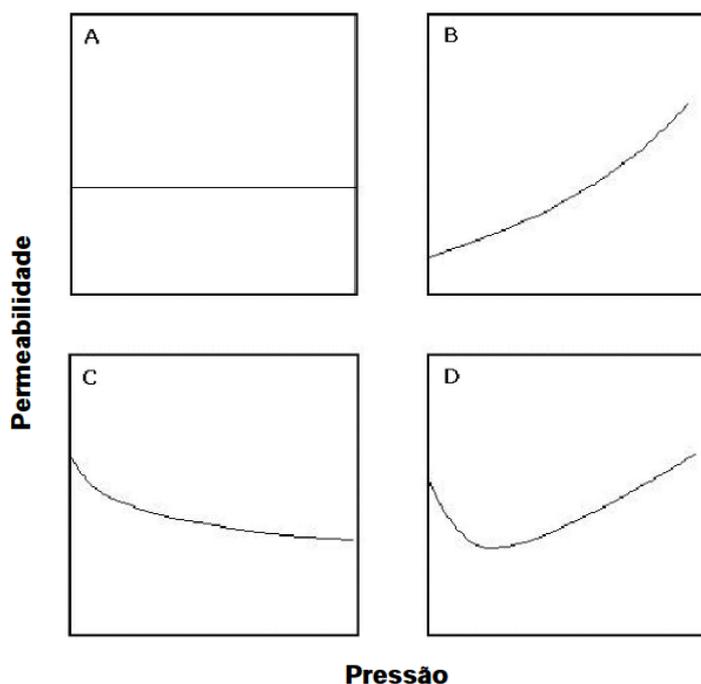


Figura 10. Efeito da pressão na permeabilidade de membranas poliméricas. A) Gases leves em polímeros elastoméricos; B) Gases condensáveis em polímeros elastoméricos; C) Gases condensáveis em polímeros vítreos; D) Vapores orgânicos em polímeros vítreos (adaptado de KOROS e CHERN, 1987).

2.4. Permeação de Gases em Membranas de Transporte Facilitado

Como discutido no item anterior, a escolha do polímero a ser utilizado no preparo de uma membrana afeta diretamente a permeação do gás, já que a solubilidade e a difusividade são dependentes do estado físico do polímero nas condições de permeação. Para controlar o efeito da plastificação e melhorar o desempenho de membranas poliméricas pode-se ainda alterar sua estrutura química fazendo-se a reticulação da matriz polimérica, diminuindo a mobilidade segmental e conseqüentemente favorecendo a permeação da espécie de maior solubilidade; ou ainda fazer a copolimerização de dois monômeros distintos e assim combinar as propriedades desejáveis de cada um deles. Entretanto, por mais que essas medidas possam ter tomadas, as membranas poliméricas ainda apresentam limitações no que diz respeito a obtenção simultânea de seletividades e permeabilidades altas. Para atingir este objetivo surge uma nova classe de membranas denominadas membranas de transporte facilitado (FTM).

As membranas de transporte facilitado são aquelas que contém agentes transportadores os quais reagem especificamente e reversivelmente com um componente

da mistura que se deseja separar. Existem basicamente três tipos de FTM: membranas líquidas suportadas, membranas de troca iônica e membranas com transportadores fixos.

As membranas líquidas são membranas microporosas inchadas e cujos poros estão impregnados por uma solução que contém o agente transportador móvel. Esta solução é mantida no interior dos poros por forças capilares e a diferença de pressão de ambos os lados da membrana tem um papel muito importante na sua estabilidade. Nestas membranas o agente transportador forma um complexo com o composto de interesse no lado da alimentação, difunde pela fase líquida no interior dos poros e então libera a molécula no lado do permeado. A primeira membrana líquida para a separação de parafinas e olefinas leves foi desenvolvida em 1973 por Steigelmann and Hughes. Estas eram membranas de acetato de celulose impregnadas por uma solução de nitrato de prata. Apesar dos bons resultados de seletividade não foi possível a comercialização destas membranas uma vez que elas apresentavam grande instabilidade como vazamentos da solução pelos poros (STEIGELMANN *et al.*, 1973).

Com o objetivo de se resolver os problemas observados nas membranas líquidas, surge, na década de 80, as membranas de troca iônica. Estas membranas são preparadas pela adição do agente transportador na matriz polimérica a qual deve ser funcionalizada com grupos iônicos; grupos estes que se ligarão com o agente transportador por forças eletrostáticas os quais só poderão ser removidos por uma reação de troca iônica (LEBRANC, *et al.*, 1980). Para que esta troca ocorra, a membrana deve estar imersa em uma solução contendo o agente transportador a fim de proporcionar-lhes uma maior mobilidade. ERIKSEN e colaboradores (1993) desenvolveram uma membrana de Nafion (N-117) que foi impregnada com glicerina e em seguida mergulhada em uma solução aquosa de tetrafluoroborato de prata (AgBF_4) para a separação etano/eteno. Estas membranas apresentaram seletividades de 1930 e permeabilidades de 26800 barrer em média para o eteno. Apesar da maior estabilidade e boa separação obtida, as membranas de troca iônica são geralmente caras e sua utilização requer uma etapa adicional de secagem das correntes de saída dos gases.

Também na década de 80, surgiram as membranas com transportadores fixos que são aquelas cujos agentes transportadores estão dissolvidos em uma matriz polimérica sólida. Estes transportadores, geralmente sais, sofrem uma dissociação iônica e são estabilizados pela interação com grupos funcionais da matriz polimérica; por isso, estas membranas também são chamadas de eletrolíticas. Hoje, o modelo mais aceito para o transporte facilitado de gases em agentes transportadores fixos é o “mecanismo de saltos”

proposto no final dos anos 80 por CUSSLER e colaboradores (1989). Neste mecanismo o gás atravessa a membrana saltando de um sítio ativo para o outro, até atingir o lado do permeado. Uma representação deste mecanismo é apresentada na Figura 11. Para que estes saltos sejam efetivos, dois agentes transportadores deverão estar próximos o suficiente um ao outro para que o gás consiga saltar de um sítio ativo a outro. Portanto, para que o polímero seja eficiente como uma membrana de transporte facilitado ele deve ter duas características: boa interação agente complexante e polímero; e ter suficiente mobilidade segmental para que os sítios ativos se aproximem para que o salto do gás ocorra.

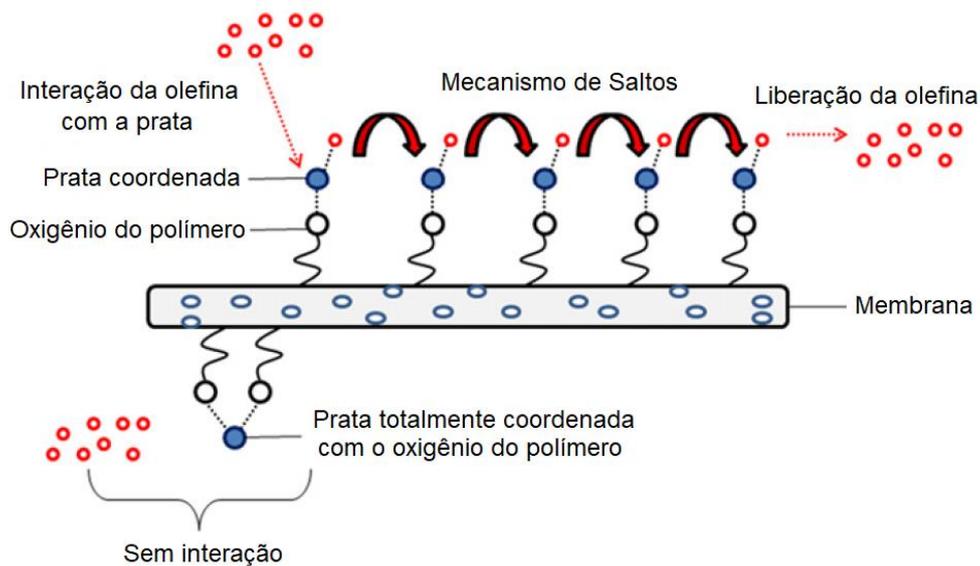


Figura 11. Mecanismo de transporte facilitado ocorrendo em uma membrana eletrolítica (adaptado de FAIZ *et al.*, 2012b).

NOBLE (1991) desenvolveu um modelo matemático para descrever o transporte facilitado em membranas eletrolíticas. Neste modelo, ele atribui o transporte dentro da membrana como uma soma de duas contribuições: em regiões com altas concentrações de agentes transportadores o mecanismo de saltos é considerado; enquanto que regiões com baixas concentrações o gás atravessa a membrana por difusão simples. Assim, o fluxo de permeado pela membrana é dado por

$$J = - \left[D_{DD} + D_{DH} \left(\frac{C_H}{C_T} \right) \right] \frac{dC_D}{dx} - \left[D_{HH} + D_{HD} + D_{DH} \left(\frac{C_D}{C_T} \right) \right] \frac{dC_{DH}}{dx} \quad (32)$$

onde D_{DD} é difusão na região sem agente complexante, D_{DH} é a difusão de uma região livre de agente complexante para um sítio, D_{HD} é a difusão de um sítio para uma região livre de agente complexante, D_{HH} é a difusão entre os sítios ativos, C_H é a concentração de sítios ativos, C_D é a concentração de permeante livre na matriz polimérica, C_{DH} é a concentração de sítios complexados e C_T é a concentração total. Apesar deste modelo apresentar uma descrição detalhada do transporte facilitado em membranas eletrolíticas sua aplicação prática é dificultada pelo grande número de parâmetros a ser estimado.

A complexação de olefinas com metais de transição é conhecida há séculos, portanto, estes foram os agentes transportadores escolhidos para realizar o transporte facilitado na separação propano/propeno. Uma explicação para a forma como esta ligação entre metais de transição e olefinas ocorre foi introduzida pela primeira vez por DEWAR (1951), em estudos com etileno e íons prata e, posteriormente, desenvolvido por CHATT e DUNCANSON (1953) em estudos sobre os complexos platina (II) e paládio (II) com olefinas. Hoje, este modelo de ligação é conhecido como “complexação da ligação π ” e nele as moléculas de olefina doam elétrons π do orbital ocupado 2p para o orbital vazio do íon transportador para formar ligações σ ; ao mesmo tempo os elétrons do orbital d do íon transportador são transferidos para o orbital antiligante vazio π^* -2p da olefina. Uma representação desta interação pode ser observada na Figura 12.

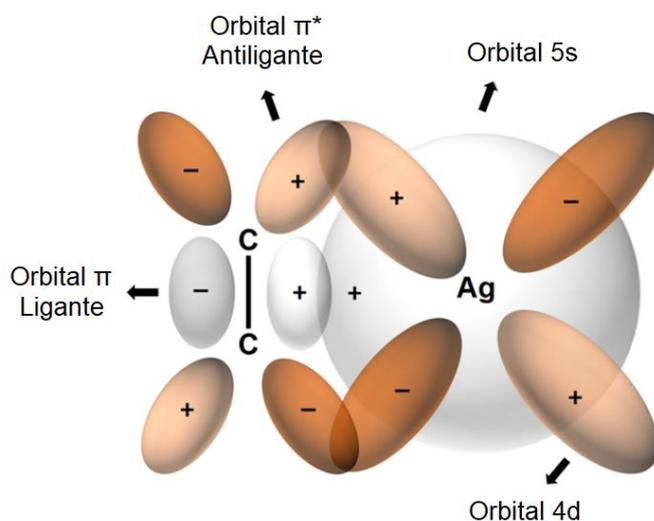


Figura 12. Complexação π entre a olefina e o íon Ag^+ (adaptado de (CAMPOS *et al.*, 2018)).

2.4.1. Influência do Metal de Transição

A ligação entre o metal de transição e a olefina deve ser de força intermediária: se for muito fraca não ocorrerá a complexação; se for muito forte não será possível a descomplexação e regenerar a olefina. A intensidade e a força da complexação- π é determinada majoritariamente pela eletronegatividade do metal. Quanto maior a eletronegatividade maior a tendência de o átomo atrair os elétrons para si, formando ligações covalentes. Logo, o metal deve ter eletronegatividade intermediária (preferencialmente, entre 1,6 a 2,3) para seu uso como agente transportador e aqueles que melhores atendem a essa exigência e estão presentes em artigos na literatura são os íons Cu(I) e Ag(I), como pode ser observado na Tabela 1 (FAIZ *et al.*, 2012b).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1,4	1,5	1,6	1,7	1,6	1,8	1,9	1,9	1,9
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
1,3	1,3	1,6	2,2	1,9	2,2	2,3	2,2	2,2
La	Hf	Th	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
1,0	1,3	1,5	2,4	1,9	2,2	2,2	2,3	2,5

Tabela 1. Eletronegatividade dos metais de transição (FAIZ, *et al.* 2012b).

Em um estudo comparativo POLLO (2008) avaliou as propriedades de transporte de membranas eletrolíticas preparadas em matriz de PU a partir de sais de diferentes metais de transição: AgCF₃SO₃ (triflato de prata), AgSbF₆ (hexafluorantimonato de prata), CuCF₃SO₃ (triflato de cobre) e CoCl₂ (cloreto de cobalto); a concentração do sal no polímero foi de 20% m/m em base seca para todas as membranas. Por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi verificado que todos os sais tinham uma boa solubilização na matriz de PU com exceção do sal de cobalto, indicando uma fraca interação deste sal com os grupos polares da matriz polimérica. Em seguida foi feita uma análise de difração de Raio-X (DRX) nas membranas a fim de investigar suas cristalinidades. Os difratogramas de Raio-X indicaram que as membranas contendo os sais de prata não apresentaram fase cristalina enquanto a membrana de cobre foi caracterizada como semicristalina.

A boa interação do íon Ag⁺ com a olefina e facilidade de interação dos sais de prata com diferentes matrizes poliméricas faz com que estes sais sejam os mais estudados para a separação propano/propeno por membranas de transporte facilitado (KANG *et al.*,

2004a, 2005; KIM *et al.*, 2005, 2006; PINNAU *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2011; YOON *et al.*, 2000).

2.4.2. Influência do Ânion do sal

A intensidade da complexação π entre cátion e olefina também é influenciada pelo tamanho do ânion do metal de transição. Quanto maior o ânion, menor a energia de rede deste com o cátion e assim, mais disponível o metal estará para interagir com a olefina. Preferencialmente, a energia de rede deve ser inferior a 1000 KJ/mol (FAIZ *et al.*, 2012b). A energia reticular de alguns sais é apresentada na Tabela 2.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Cu ⁺	Co ²⁺	Mo ²⁺	Pd ²⁺	Ni ²⁺	Ru ³⁺
F ⁻	1036	923	823	967	1060	3018			3066	
Cl ⁻	853	786	715	915	996	2691	2733	2778	2772	5245
Br ⁻	807	747	682	904	979	2629	2742	2741	2709	5223
I ⁻	757	704	649	889	966	2545	2630	2748	2623	5222
CN ⁻	849	739	669	914	1035					
NO ₃ ⁻	848	756	687	822	854	2626			2709	
BF ₄ ⁻	705	619	631	658	695	2127			2136	
ClO ₄ ⁻	723	648	602	667	712					
CF ₃ SO ₂ ⁻	779	685	600	719	793					
CF ₃ CO ₂ ⁻	822	726	658	782	848					

Tabela 2. Energia reticular de alguns sais comuns (KJ/mol) (adaptado de KANG *et al.*, 2001).

POLLO (2008), em seus estudos com membranas eletrolíticas com diferentes sais, também observou a influência do ânion no transporte facilitado em testes de permeação com gases puros. O triflato, por ser um ânion mais volumoso e, por conseqüência, apresentar carga mais deslocalizada e menor energia de rede (719 KJ/mol), tem menor interação com a prata, deixando-a mais disponível para a complexação com a olefina. Isso fica evidente nos resultados de permeação mostrados na Tabela 3:

Membrana	Permeabilidade (Barrer)		$\alpha_{C_3H_6/C_3H_8}$
	Propeno	Propano	
PU-1	192	92	2,1
PU-1/CuCF ₃ SO ₃	79	30	2,6
PU-1/AgSbF ₆	50	8	6,3
PU-1/AgCF ₃ SO ₃	188	18	10,4

Tabela 3. Dados de permeabilidade e seletividade para as membranas de PU puro e contendo 20% m/m dos sais CuCF₃SO₃, AgSbF₆ e AgCF₃SO₃ (POLLO, 2008).

2.4.3. Influência da Matriz Polimérica com o sal

No preparo de uma membrana de transporte facilitado, o polímero funciona como um solvente de alta massa molar, dissolvendo o sal pela formação de ligações coordenadas com o cátion. Logo, a interação entre o agente transportador e a matriz polimérica também tem um papel importante na intensidade da complexação π do metal com a olefina. A maior parte do trabalho sobre este assunto diz respeito à interação entre o metal de transição e o átomo de oxigênio de grupos carbonila, notadamente grupos éster, amida e cetona, conforme a Figura 13:

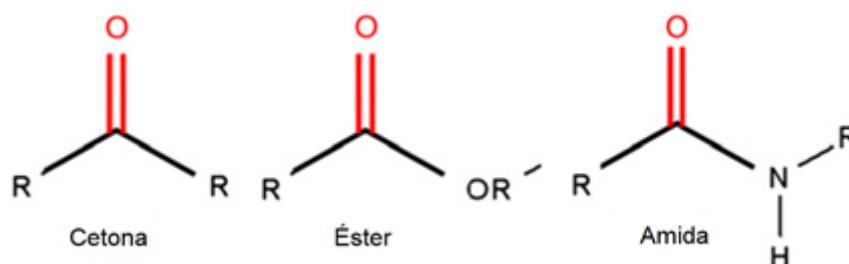


Figura 13. Estrutura química de carbonilas presentes em membranas eletrolíticas sólidas (adaptado de FAIZ *et al.*, 2012b).

KIM e colaboradores (2003) estudaram o papel da matriz polimérica em membranas de transporte facilitado com sais de prata, bem como o efeito da concentração do sal na separação propano/propeno. A Tabela 4 mostra o efeito da quantidade de Ag⁺ na seletividade do propeno para diferentes grupos carbonilas. Membranas com grupos ésteres (PMMA e PBMA) apresentaram os menores limites de percolação (quantidade

mínima de sal a ser adicionado à membrana para ocorrer o transporte facilitado) com 0,09 de fração molar de Ag^+ na membrana; seguida por membranas com grupos cetona (PVMK) com 0,14 de Ag^+ na membrana; e por fim, membranas com grupos amida (PVP e POZ) com 0,25 de Ag^+ na membrana. Estes resultados estão relacionados com a força de interação entre o cátion e a matriz polimérica. A interação do íon Ag^+ com grupos ésteres é mais fraca, logo pequenas quantidades de sal são necessárias para que a prata interaja com a olefina. No caso dos grupos amida, sua interação com o íon Ag^+ é mais forte e uma maior quantidade de prata deve ser adicionada para vencer esta interação e assim estar disponível para complexar com a olefina.

Outro dado interessante diz respeito ao ânion do sal; a seletividade para o ânion BF_4^- é sempre maior do que para o CF_3SO_3^- uma vez que energia de rede do íon tetrafluoroborato é menor. Por fim, a seletividade de todas as membranas avaliadas aumenta com o aumento da concentração de prata na matriz polimérica. Porém, quando a quantidade de prata dissolvida na matriz polimérica ultrapassava um valor limite (geralmente 0,5 de fração molar), a seletividade da membrana cai drasticamente. Isto ocorre, pois a prata em excesso tende a aglomerar, formando prata metálica.

Polímero	Seletividade de Mistura $\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8}$							
	Fração Molar de Ag							
	0	0,05	0,09	0,14	0,2	0,25	0,33	0,5
PMMA/ AgBF_4^{a}	1	1,5	14	15	19	20	22	38
PMMA/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3^{\text{a}}$	1	1,5	11	12	13	14	14,5	16
PBMA/ AgBF_4^{a}	2	2,5	3	5	7	9	9,5	36
PBMA/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3^{\text{a}}$	2	2,5	3	5	6	6	8	7
PVMK/ AgBF_4^{b}	1	1	1	2	9	19	27	52
PVMK/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3^{\text{b}}$	1	1	1	1	1,5	3	5	12
PVP/ AgBF_4^{c}	1	1	1	1	1	2	14	50
PVP/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3^{\text{c}}$	1	1	1	1	1	2	12	48
POZ/ AgBF_4^{c}	1	1	1	1	1	1,5	2	18
POZ/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3^{\text{c}}$	1	1	1	1	1	1,5	3	19

Tabela 4. Efeito da quantidade de Ag^+ na seletividade do propeno para diferentes grupos carbonilas: a) grupos éster; b) grupos cetona; c) grupos amida (FAIZ *et al.*, 2012b)

Outro polímero utilizado como matriz polimérica de membranas de transporte facilitado é o poliuretano (PU) (CAMPOS, 2013; DUARTE, 2003; POLLO, 2008; REZENDE, 2016; WANG *et al.*, 2017), cuja fórmula estrutural genérica é mostrada na Figura 14. O PU apresenta uma excelente capacidade de interação com o íon prata devido à presença, tanto de um átomo de oxigênio carbonílico quanto átomos de nitrogênio da amina no segmento rígido.

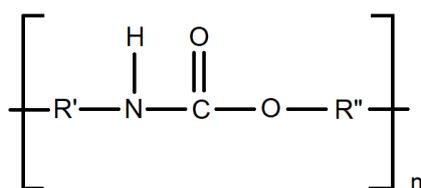


Figura 14. Fórmula estrutural genérica de um poliuretano.

PAUL e colaboradores (2013) sintetizaram filmes de PU contendo nanopartículas de prata (AgNO_3 , lactato de prata e AgNP) com o objetivo de estudar sua ação antimicrobiana contra diferentes tipos de bactérias. Mudanças na estrutura do polímero devido à adição de prata foi estudada por espectroscopia no infravermelho (FT-IR), apresentada na Figura 15. É possível observar diversas alterações no espectro de PU quando comparados àqueles contendo prata. As bandas de absorção em 1310 cm^{-1} e 1537 cm^{-1} correspondem às ligações $\text{NH}-$ e $\text{C}-\text{N}$, respectivamente, e apresentam picos muito maiores devido a presença da prata. O pico em 1090 cm^{-1} , correspondente ao grupo éter $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ passa a exibir um ombro, enquanto o pico em 3326 cm^{-1} do grupo $-\text{NH}$ está maior, ambos devido também à prata. Em resumo, a análise de FTIR indica que a prata interage com $-\text{N}-$ e $-\text{O}-$, como já era esperado.

Como demonstrado, a interação entre o polímero e o sal de prata deve ser de força intermediária: forte o suficiente para ocorrer a solubilização do sal na matriz polimérica, mas não tão forte para que ainda assim o agente transportador esteja disponível para formar um complexo com a olefina e realizar o transporte facilitado. Caso a ligação Ag^+ -polímero seja muito intensa podem ocorrer reações indesejadas e o íon Ag^+ ser reduzido à prata metálica Ag^0 o que leva à perda da estabilidade mecânica e seletividade da membrana; esta redução também pode ocorrer devido à exposição da membrana à luz. Estes são os principais motivos de instabilidade dessas membranas eletrolíticas à base de prata e o motivo pelo qual o seu uso para trabalhos de longa duração ainda não foi alcançado. Diversos estudos com o objetivo de melhorar a estabilidade dessas membranas têm sido feitos nos últimos anos e serão apresentados no item a seguir.

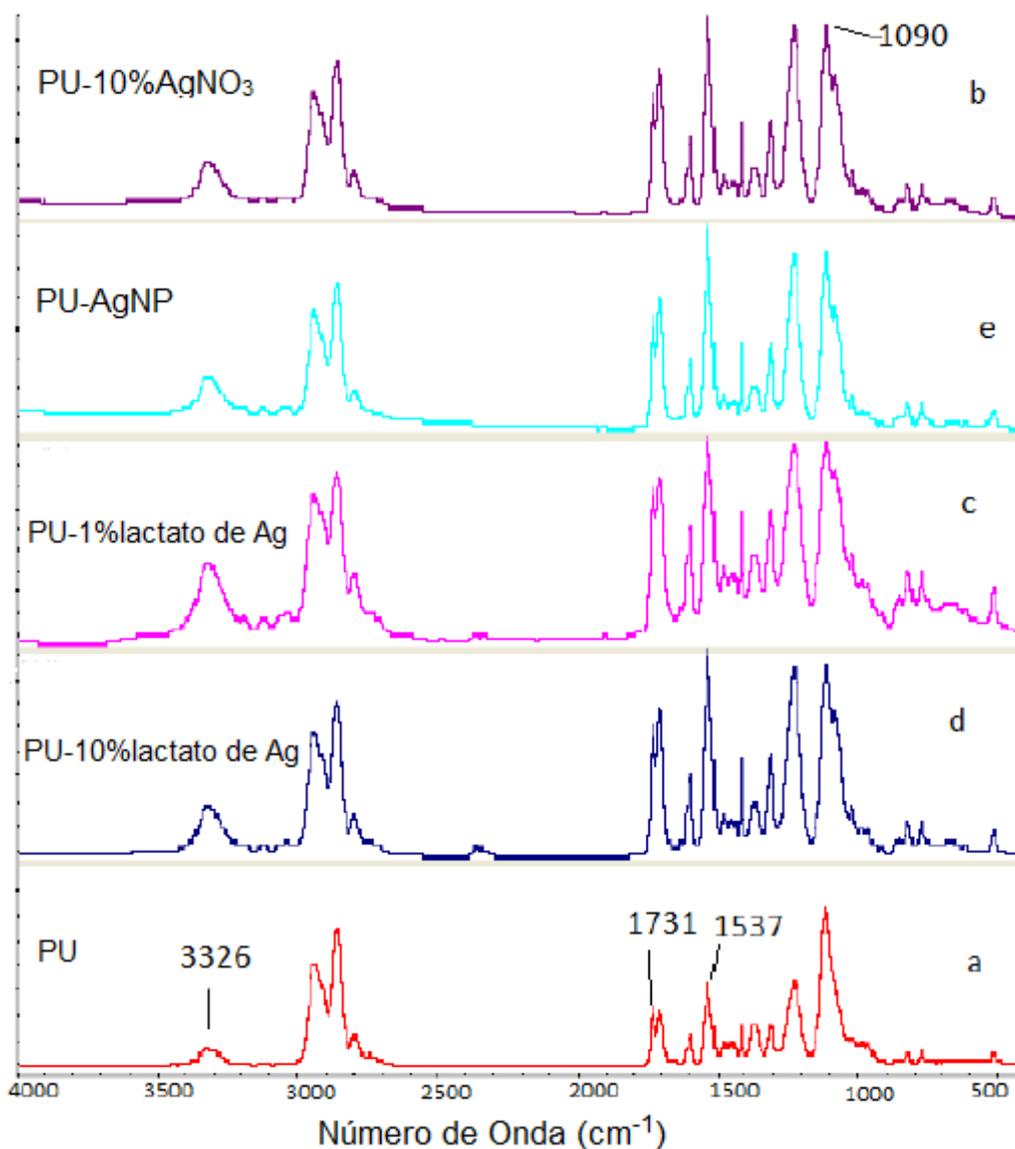


Figura 15. Espectros de FT-IR do poliuretano (a) sem modificação; (b) 10% (p/p) AgNO_3 ; (c) 1% (p/p) lactato de Ag; (d) 10% (p/p) lactato de Ag; (e) nanopartículas de prata (PAUL et al., 2013).

2.4.5. *Uso de Agentes Estabilizantes*

JOSE e colaboradores (2001) estudaram o aumento da estabilidade dos íons prata pela adição de plastificantes à membrana. Foram estudados o uso de diferentes plastificantes como dibutilftalato (DBP), diotilftalato (DOP) e difenilftalato (DPP) em membranas de PVP/ AgBF_4 para a separação de propano/propeno. Como pode ser visto na Figura 16, a seletividade do propeno reduz com o tempo em membranas sem a presença de plastificante, enquanto a seletividade do propeno em membranas com o plastificante permanecia praticamente constante ao longo do experimento. A

estabilização do cátion Ag^+ é feita pela forte interação entre o grupo carbonila do ftalato e a prata diminuindo a redução causada pela interação com a matriz de PVP.

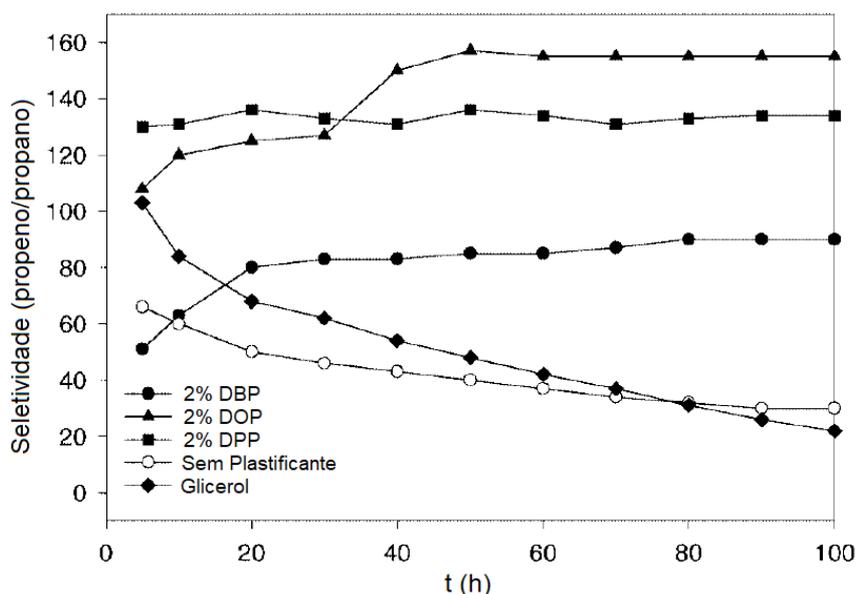


Figura 16. Seletividade de propano/propeno com o tempo em membranas de AgBF_4 -PVP com o sem plastificantes (adaptado de JOSE *et al.*, 2001).

O estudo da adição de surfactantes para minimizar a redução dos íons prata foi feito por PARK e colaboradores (2003). Ele utilizou o surfactante não iônico n-octil β -D-glucopiranosídeo (8G1) em membranas de PVP/ AgBF_4 para a separação propano/propeno. Os resultados foram bastante promissores; em um experimento de 30 dias, observou-se que a presença do surfactante mantinha a seletividade do processo em valores constantes de aproximadamente 60, enquanto que esta decrescia de 50 para 15 para membranas na ausência de 8G1. Surfactantes são moléculas que contém tanto partes hidrofílicas quanto hidrofóbicas, e ao serem adicionadas em membranas contendo íons de prata elas são adsorvidas em sua superfície, formando um filme de surfactante que impede a aglomeração de partículas de prata e conseqüentemente a sua redução.

Mais recentemente, KANG e colaboradores (2013) estudaram o uso de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ em membranas de POZ/ AgBF_4 para minimizar a redução do íon Ag^+ . A função de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ é enfraquecer a interação entre o grupo funcional do polímero e o Ag^+ devido a interação eletrostática favorável entre Ag^+ e NO_3^- . A interação mútua entre os íons, ou seja, $\text{Ag}^+/\text{NO}_3^-$ e $\text{Al}_3^+/\text{BF}_4^-$ é responsável por alterar o ambiente químico do Ag^+ , aumentando sua estabilidade. Com isso, a membrana manteve sua seletividade (21) e permeabilidade (4,8 GPU) durante 14 dias.

A seguir, a Tabela 5 apresenta alguns resultados ilustrativos de membranas eletrolíticas com sal de prata, com e sem agentes estabilizantes, para a separação propano/propeno.

Polímero	Sal de Prata/Agente Estabilizante	Permeabilidade de Mistura (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) (GPU)	Seletividade de Mistura (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈)	Referência
PVP	AgBF ₄	36	65	YOON <i>et al.</i> , 2000
PVP	AgCF ₃ SO ₃	29	17	
PEO	AgBF ₄	48	> 4000*	PINNAU <i>et al.</i> , 2001
PVP	AgBF ₄ /DOP	7,5	160	JOSE <i>et al.</i> , 2001
	AgBF ₄ /DPP	10	135	
	AgBF ₄ /DBP	9	85	
PVP	AgBF ₄ /8G1	34	60	PARK <i>et al.</i> , 2003
PEP	AgBF ₄	6	55	KANG <i>et al.</i> , 2004a
POZ	AgBF ₄	17	52	
POZ	AgCF ₃ SO ₃	5	15	KIM <i>et al.</i> , 2005
SBS	AgBF ₄	5	75	KIM <i>et al.</i> , 2006
PVMK	AgBF ₄	11	48	KIM <i>et al.</i> , 2006b
PMMA	AgBF ₄	8	42	
PVP	AgBF ₄	10	45	
PEI/PEBAX 2533	AgBF ₄	32,4	> 4000 ^a	WANG <i>et al.</i> , 2011
POZ	AgBF ₄ /Al(NO ₃) ₃	4,8	21	KANG <i>et al.</i> , 2013
PVP	AgCF ₃ SO ₃ /	0,5	9	PARK & KANG, 2016
	Al(NO ₃) ₃ /			
	BMIM ⁺ BF ₄ ⁻			

PVDF-HFP	AgBF ₄ / BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	2661,5 ^b	24	ZARCA <i>et al.</i> , 2019
----------	-----------------------------------------------------------------------	---------------------	----	----------------------------

Tabela 5. Resultados ilustrativos de membranas eletrolíticas com sal de prata, com e sem agentes estabilizantes, para a separação propano/propeno. ^aSeletividade Ideal. ^bPermeabilidade da Mistura (Barrer).

Mesmo com todas essas melhorias na estabilidade das membranas eletrolíticas o seu uso para processos de longa duração ainda era um desafio a ser superado. Em 2004, KANG e colaboradores realizaram testes de permeação em uma membrana polimérica com sais de prata e notaram que sua seletividade foi reduzida de 52 para 31 em 150 horas de experimento. Simultaneamente, houve a formação de nanopartículas de prata, cujo tamanho aumentou de 14,75 a 27,75 nm. Mesmo com a formação de nanopartículas, a seletividade da membrana não caiu bruscamente e se manteve constante por um longo período de uso. Os fenômenos observados por esses autores iniciaram o estudo de membranas de transporte facilitado por um novo ponto de vista envolvendo o uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores no lugar de sais de prata (Ag⁺).

2.4.6. Uso de Nanopartículas de Prata em Membranas de Transporte Facilitado

Com o objetivo de aumentar a estabilidade das membranas de transporte facilitado diversos estudos passaram a substituir o íon prata (Ag⁺) pelas nanopartículas de prata (AgNP). Nanopartículas são partículas de tamanho em escala nanométrica, mais especificamente abaixo de 100 nm. Essas partículas podem exibir propriedades substancialmente diferentes daquelas em escala macrométrica (bulk) exatamente devido ao seu tamanho reduzido, a grande área superficial, confinamento quântico, etc. (ABOU EL-NOUR *et al.*, 2010). Para membranas de transporte facilitado a prata metálica não interage com o propeno, entretanto quando reduzida à escala nanométrica a prata se torna quimicamente ativa. Essa ativação ocorre devido ao surgimento de cargas parciais positivas na superfície das AgNPs como consequência de sua elevada relação área/volume. Devido às interações entre as nanopartículas de prata e a matriz polimérica esta carga parcial positiva pode ser intensificada ou atenuada; por isso, muitos autores defendem o uso de aceptores de elétrons para ativar as AgNPs.

Em um dos primeiros estudos desse tipo, KANG e colaboradores (2007) usaram um conhecido acceptor de elétrons, a p-benzoquinona (p-BQ), para ativar a superfície das nanopartículas. Foi preparada uma membrana com EPR (poli(etileno-co-propileno)) e nanopartículas de prata com razão mássica fixada de 1:1. Foram realizados testes de permeação com uma mistura propeno/propano de 50:50 (v/v) variando a concentração de p-BQ na membrana. A variação da seletividade ideal em função da razão mássica de p-benzoquinona é mostrada na Figura 17. Na ausência de agente ativador a membrana não apresentou qualquer tipo de seletividade (aproximadamente 1); porém, quando a razão mássica de p-BQ atingiu 0,5 a seletividade da membrana começou a aumentar, chegando a um valor máximo de 170 para a razão mássica e 0,85 de p-BQ.

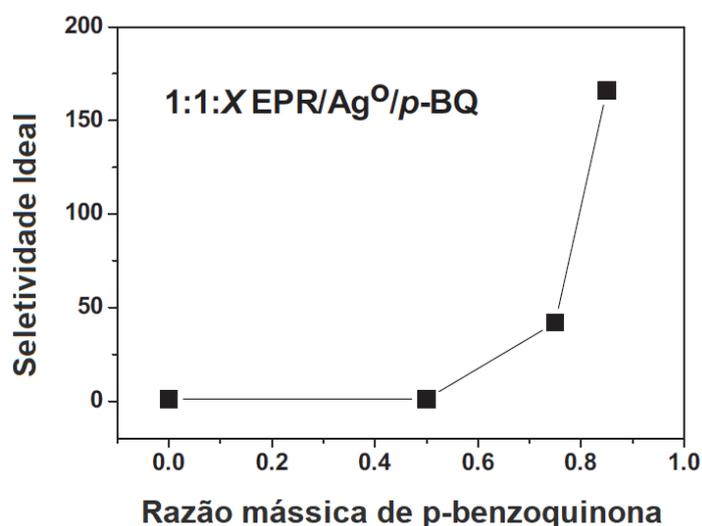


Figura 17. Seletividade ideal em membranas de EPR/Ag⁰/p-BQ (1:1:X) com variação na razão mássica de p-BQ para EPR (adaptado de KANG, *et al.*, 2007).

Além da p-benzoquinona, diversos outros semicondutores orgânicos têm sido estudados como aceptores de elétrons com o objetivo de polarizar a superfície de nanopartículas de prata como o TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) (CHAE *et al.*, 2011) e o TTF (tetratiafulvaleno) (CHOI *et al.*, 2014). Também, foram reportados o uso de líquidos iônicos na ativação da superfície de nanopartículas de prata como tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM⁺BF₄⁻), triflato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM⁺Tf⁻) e nitrato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM⁺NO₃⁻) por KANG, *et al.* (2008) e tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazólio (MOIM⁺BF₄⁻) por JEON, *et al.* (2019). De modo geral, o uso de nanopartículas de prata ativadas por

diferentes receptores de elétrons melhoraram o desempenho das membranas cuja seletividade de mistura se manteve estável por períodos de até 15 dias.

Alguns resultados ilustrativos do uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores em membranas de transporte facilitado para a separação propano/propeno, com seus respectivos agentes ativadores, podem ser vistos na Tabela 6 a seguir:

Polímero	Agente Transp./Agente Ativador	Permeabilidade da Mistura (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) (GPU)	Seletividade de Mistura (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈)	Referência
EPR	AgNP/p-BQ	0,5	11	KANG <i>et al.</i> , 2007
PU	AgNP	4,02	> 402 ^a	POLLO, 2008
Memb. Líq.	AgNP/BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	2,7	17	KANG <i>et al.</i> , 2008
	AgNP/BMIM ⁺ Tf ⁻	1,5	12	
	AgNP/BMIM ⁺ NO ₃ ⁻	1,2	10	
POZ	AgNP/PVP	1,3	21	KANG <i>et al.</i> , 2011
PVP	AgNP	0,8	1	CHAE <i>et al.</i> , 2011
	AgNP/p-BQ	0,8	1	
	AgNP/TCNQ	3,5	50	
PVP	AgNP/TTF	2,5	145	CHOI <i>et al.</i> , 2014
PEO	AgNP	18	1,1	HONG <i>et al.</i> , 2014
	AgNP/p-BQ	15	10	
PVP	AgNP/F4-TCNQ	1,8	112	CHAE <i>et al.</i> , 2014
PEBAX 2533	AgNP/TCNQ	2,5	18,2	LEE <i>et al.</i> , 2018
PVA	AgNP/p-BQ	0,8	1	KIM <i>et al.</i> , 2018

PEO	AgNP/MOIM ⁺ BF ₄ ⁻	5,6	9,3	JEON <i>et al.</i> , 2019
-----	-----------------------------------------------------	-----	-----	---------------------------

Tabela 6. Resultados ilustrativos do uso de nanopartículas de prata como agentes transportadores em membranas de transporte facilitado para a separação propano/propeno. ^aSeletividade Ideal.

2.4.7 Métodos de Síntese de Nanopartículas de Prata

Existem vários métodos de síntese de nanopartículas de prata com diferentes níveis no controle da estabilidade, agregação, tamanho, forma e distribuição das NPs; com destaque para os métodos químicos e físicos. Métodos químicos são aqueles caracterizados pela presença de um agente redutor no meio reacional onde a formação de nanopartículas ocorre seguindo as etapas de nucleação, crescimento e aglomeração. Já os métodos físicos são aqueles em que o metal é subdividido até atingir a escala nanométrica por processos de vaporização e resfriamento.

O método químico mais usado é a síntese de AgNPs a partir da redução química por agentes redutores orgânicos e inorgânicos como citrato de sódio, ascorbato de sódio e borohidreto de sódio (NaBH₄), hidrogênio elemental, reativo de Tollens, DMF (N,N-dimetilformamida), etc. Estes compostos reduzem os íons Ag⁺ em Ag⁰ os quais se aglomeram formando clusters que posteriormente vão formar uma solução coloidal de prata metálica. É muito importante o controle da etapa de aglomeração das NPs, por isso, deve-se usar agentes protetores a fim de estabilizar a dispersão da prata. Os principais agentes protetores são polímeros como o PVP (polivinilpirrolidona), PEG (polietilenoglicol), PVA (polivinil álcool), entre outros (IRAVANI, *et al.*, 2013).

O sistema reacional PVP/etanol é um dos mais utilizados para a síntese de AgNPs para serem utilizadas em membranas de transporte facilitado. Nele o PVP é o agente estabilizante e também o agente redutor, além de matriz polimérica. Porém, o PVP como matriz polimérica é frágil e tem baixa permeabilidade e a separação das NPs preparadas nesse meio para o uso com outra matriz polimérica é difícil. LEE e colaboradores (2018) estudaram o uso de um novo reagente para a síntese de AgNPs com características de solvente, agente redutor e agente estabilizante. Uma vez que o sistema PVP/etanol apresentava grupos pirrolidona e álcool, o novo meio reacional também deveria ter essas características. O HEP (1-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona) foi o reagente escolhido e usando AgBF₄ como sal precursor sob agitação intensa a 80°C em butanol foram produzidas NPs de tamanho médio de 12 nm comprovadas por análise de MEV.

Outro método químico muito utilizado, de grande praticidade e muito efetivo, é a fotorredução utilizando irradiação ultravioleta (UV). Esta técnica tem como vantagem a síntese de nanopartículas de tamanho menores devido ao maior grau de nucleação; esse tamanho é função da intensidade da irradiação e do tempo de exposição. Geralmente, também são usados agentes estabilizantes para evitar a aglomeração das NPs. XU e colaboradores (2008) estudaram a síntese de nanopartículas de prata pela irradiação UV da solução aquosa de $[Ag(NH_3)_2]^+$ usando PVP como agente estabilizante em diferentes concentrações. O espectro de UV-Vis de nanopartículas de prata contendo diferentes concentrações de PVP é apresentado na Figura 18. Foi observado que para maiores concentrações de PVP a taxa de formação de AgNPs era maior e que estas NPs apresentavam um tamanho menor (4-6 nm). Isso indica que o PVP também é o agente redutor nesse sistema e que quanto maior sua concentração mais elétrons são gerados e maior a redução da prata. O PVP também atua como estabilizante e assim devido a maior concentração ele consegue estabilizar as AgNPs mais rapidamente gerando NPs menores.

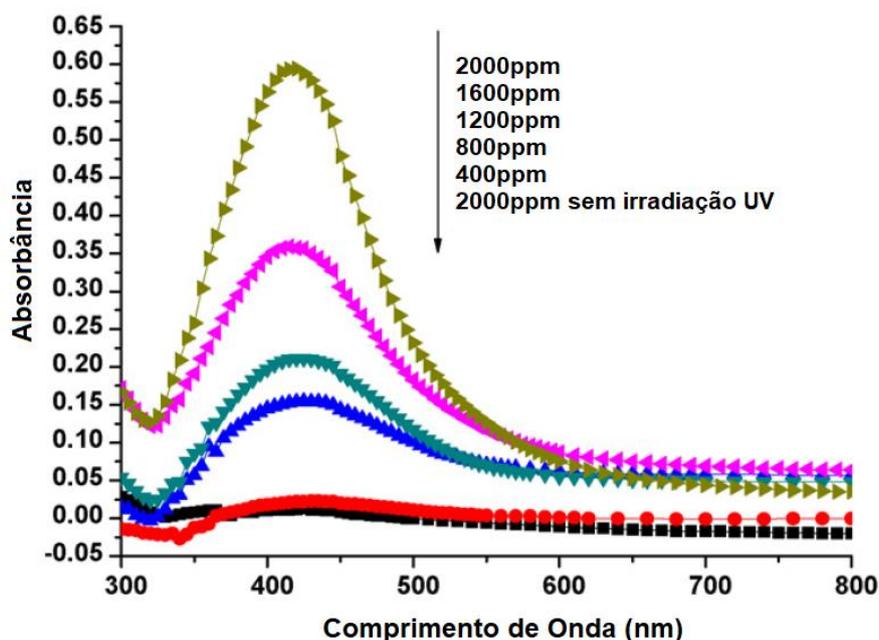


Figura 18. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de prata contendo diferentes concentrações de PVP a partir da irradiação UV da solução aquosa de $[Ag(NH_3)_2]^+$ (adaptado de XU *et al.*, 2008).

Apesar da fotorredução por irradiação UV já ser estudado há mais de 20 anos, a espécie responsável pela redução dos íons prata ainda não está totalmente esclarecida. Durante a irradiação, moléculas do solvente podem ser excitadas gerando radicais os quais podem reduzir os íons prata. É o caso do tetrahydrofurano (THF) cuja exposição UV

gera o radical $C_4H_7O\cdot$ (CÍRKVA *et al.*, 1999). Porém o maior candidato a agente redutor são os próprios polímeros usados como estabilizantes. A interação dos íons prata com os grupos doadores de elétrons da matriz polimérica em combinação com a irradiação UV acabaria formando as AgNPs (DUBAS *et al.*, 2008; KHANNA *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2005).

A presença de nanopartículas de prata em diferentes soluções pode ser verificada pela técnica de espectrofotometria no UV-Vis. Segundo PENG e colaboradores (2013) nanopartículas de prata exibem uma banda de absorção próximo ao comprimento de onda de 420 nm decorrente do fenômeno de ressonância plasmônica de superfície (SPR). O SPR é um fenômeno que ocorre em nanopartículas de metais nobres como cobre, ouro e prata no qual a luz interage com os elétrons da camada de valência desses metais. Quando a nuvem eletrônica é tocada por uma onda eletromagnética, ela oscila e é esta ressonância plasmônica que confere às soluções de nanopartículas de metais nobres diferentes colorações. A SPR é influenciada por condições que cercam as nanopartículas como o tipo de ligante (agente estabilizantes, por exemplo), tipo de solvente e sua forma geométrica (esférica, anisotrópica, etc.).

O aumento no tamanho das nanopartículas gera um aumento na densidade de cargas fazendo com que haja uma maior inércia oscilatória no sistema, modificando a frequência de excitação plasmônica para energias menores (*redshift*). Para nanopartículas menores é observado o fenômeno oposto no qual a banda de absorção plasmônica é deslocada para energias maiores (*blue-shift*). Quando as nanopartículas apresentam distribuição de tamanho não homogêneo suas diferentes densidades eletrônicas oscilam em diferentes frequências, ocasionando o alargamento do pico de absorção (FERREIRA *et al.*, 2016; SMITHA *et al.*, 2008).

A presença de nanopartículas de prata também pode ser indicada pela mudança na coloração da solução que as contém. Dependendo do tamanho e da forma das nanopartículas de prata as soluções podem adquirir diferentes colorações desde amarelo até azul; isto também afeta o pico de absorção na região do UV-Vis. Segundo os estudos de MOCK e colaboradores (2002) nanopartículas de prata esféricas apresentam pico de absorvância no UV-Vis entre 410-490 nm; nanopartículas em formas de pentágonos apresentam bandas entre 500-570 nm; já nanopartículas em formato triangular exibem bandas de absorção entre 520-720 nm, como podem ser vistos na Figura 19, a seguir.

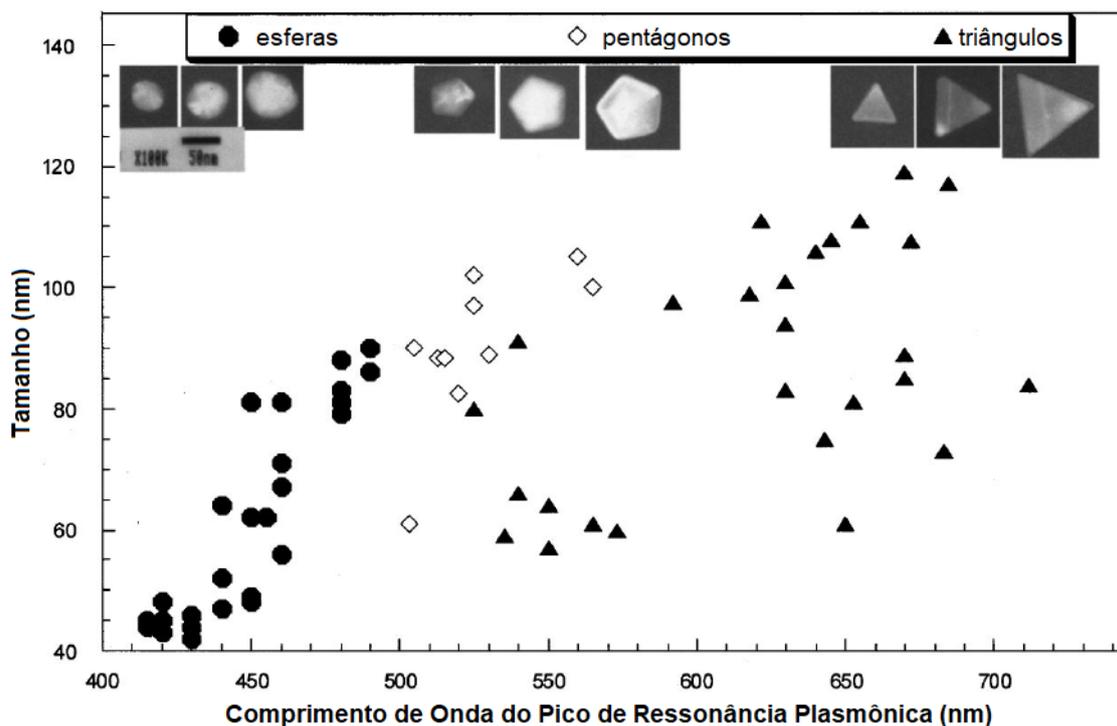


Figura 19. Forma das AgNPs e sua relação com pico de absorção na região do UV-Vis (adaptado de MOCK *et al.*, 2002)

Como discutido anteriormente, a cor da solução de AgNP está intimamente relacionada com sua forma e tamanho. Soluções com nanopartículas esféricas, apresentam uma coloração amarela, que fica mais intensa, chegando até o vermelho, com o aumento do tamanho da AgNP ou de sua concentração. As soluções cujas nanopartículas de prata apresentam forma de pentágono ou mesmo hexágono apresentam uma coloração violeta. Já as soluções com AgNPs triangulares apresentam colorações que vão desde o azul, até o verde (FRANK *et al.*, 2010; LEDWITH *et al.*, 2007).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis ainda podem ser utilizados para se estimar a quantidade de nanopartículas de prata presente nas membranas e assim calcular a conversão de íons Ag^+ a Ag^0 devido a irradiação UV. A Lei de Lambert-Beer pode ser utilizada para essa finalidade. Esta lei diz que a quantidade de luz absorvida por um material é diretamente proporcional a concentração deste material. Ou seja:

$$A = \alpha \cdot l \cdot C \quad (33)$$

onde α (L/mol.cm) é a absorvidade molar da substância, l (cm) é o comprimento atravessado pelo feixe de radiação (caminho ótico) e C (mol/L) é a concentração da solução.

2.4.8. Efeito da Irradiação UV no Poliuretano

O poliuretano é um polímero extremamente versátil devido à sua alta resistência química, boa processabilidade e resistência mecânica. Porém, quando exposto à irradiação UV por longos períodos de tempo, acaba sofrendo modificações em sua estrutura causando danos irreversíveis em suas propriedades físicas e mecânicas. Particularmente, poliuretanos cujo grupo isocianato é composto por anéis aromáticos tendem a amarelar em exposição constante a irradiação UV devido a fotooxidação do grupo central $-\text{CH}_2-$ entre os anéis aromáticos.

Para estudar a fotodegradação do polímero ROSU e colaboradores (2009) sintetizaram um filme de PU de 25 μm de espessura o qual foi irradiado com uma lâmpada UVA-351 por 200h com uma intensidade de 30 mW/cm^2 . A análise de FTIR foi usada para investigar as alterações estruturais e mecânicas do polímero. Os espectros gerados podem ser vistos na Figura 20.

mostrada na Figura 22. Os picos em 2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações das ligações assimétricas e simétricas do grupo CH_2 , respectivamente. Os picos em 2960 cm^{-1} e 2874 cm^{-1} são característicos dos novos grupos CH_2 obtidos por decomposição das estruturas de éster alifático. A banda em 2896 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento dos grupos C-H terciários.

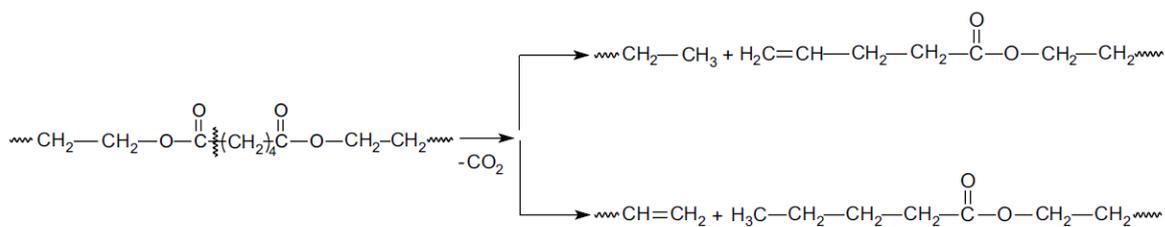


Figura 22. Decomposição da estrutura de éster alifático (ROSU *et al.*, 2009).

As estruturas aromáticas do PU não são estáveis à luz e são suscetíveis à rápida degradação durante a exposição à luz UV. A banda de absorção em 1597 cm^{-1} características das ligações duplas dos anéis aromáticos, e o pico em 814 cm^{-1} correspondente ao grupo CH fora do plano no anel aromático mostram uma tendência a diminuir com o aumento de tempo de exposição. Na presença de irradiação UV as estruturas aromáticas são oxidadas juntamente com o grupo central metilênico, dando origem a grupamentos quinona responsáveis pela colocação amarelada do PU degradado. A oxidação do grupo central metilênico é apresentada na Figura 23.

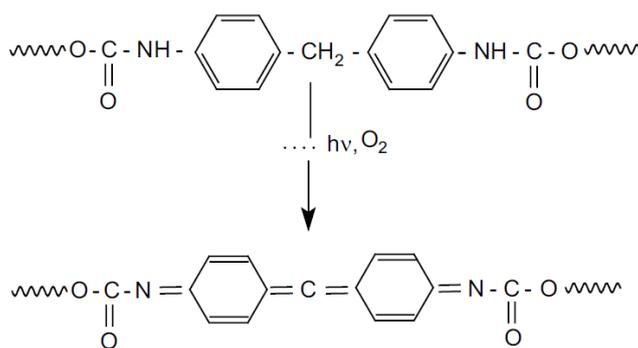


Figura 23. Oxidação do grupo central metilênico (ROSU *et al.*, 2009).

Como visto, a exposição prolongada à irradiação UV promove a degradação do PU devido a quebra de diversas ligações químicas em sua estrutura. Porém, algumas estratégias podem ser adotadas a fim de evitar tal degradação. Uma delas é o uso de poliuretanas alifáticas as quais são menos suscetíveis a processos de fotooxidação;

entretanto, esse tipo de PU apresenta um custo muito maior. O uso de pigmentos também pode ser aplicado, já que este bloqueia a luz UV diminuindo consideravelmente a degradação do polímero. Uma outra alternativa é o uso de agentes estabilizadores de UV os quais absorvem a irradiação e neutralizam a geração de qualquer radical livre pela exposição UV (GALLAGHER, 2017).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Materiais

As membranas foram preparadas utilizando-se um poliuretano (PU) termoplástico comercial, Elastollan 1100®, a base de poliéter, fornecido pela BASF/Brasil. Este PU é constituído de um grupo diisocianato aromático, rígido, um polioli flexível e o butanodiol como extensor de cadeia. As fórmulas estruturais destes compostos podem ser vistos na Figura 24:

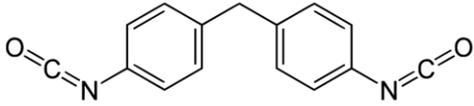
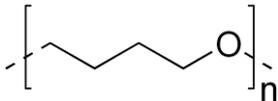
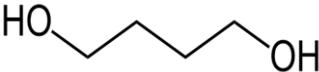
Isocianato		MDI-4,4' Metileno-Bis-Diisocianato
Poliol		Poli(tetrahidrofurano)
Extensor de Cadeia		1,4-Butanodiol

Figura 24. Fórmulas estruturais dos componentes do polímero utilizado.

O solvente utilizado, sem tratamento prévio, para dissolver o polímero e preparar as membranas foi o tetrahidrofurano (THF) adquirido da Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos.

O sal de prata utilizado como precursor para a síntese de nanopartículas foi o triflato de prata (AgCF_3SO_3) adquiridos da Sigma-Aldrich com grau de pureza $\geq 99\%$ e utilizados sem purificação adicional.

3.2. Metodologia de Síntese das Membranas

A principal técnica de fabricação de membranas contendo nanopartículas de prata usada nesta pesquisa é descrita mais abaixo e consiste em irradiar soluções de PU contendo sais de prata. Uma metodologia usando a técnica de deposição de Ag em fase

vapor foi também explorada, com resultados de transporte facilitado de propeno não conclusivos, e será detalhado no Apendice A.

As membranas de polituretano puro foram preparadas pela solubilização do polímero em quantidade adequada de solvente, o THF, a fim de obter uma solução de PU 10% (m/m). Para isso, o polímero foi mantido em estufa a 60°C para evitar a presença de umidade no mesmo. Após a completa solubilização do PU, a solução polimérica foi vertida em uma placa de petri em TEFLON e com o auxílio de uma placa de vidro sobre este, o solvente era evaporado de modo controlado para que a membrana densa fosse formada sem defeitos.

A síntese das membranas eletrolíticas contendo triflato de prata começa com o preparo da solução polimérica, como descrito no parágrafo anterior. Após a completa solubilização do PU, o sal de prata é adicionado à solução na proporção mássica de 1:1 em relação ao polímero e o frasco envolto em papel alumínio para evitar a redução do íon Ag^+ pela luz durante a agitação. Esta adição era feita em ambiente de baixa luminosidade e de modo mais rápido possível para evitar a captura de água pelo sal, uma vez que o triflato de prata é bastante higroscópico. Após a completa solubilização do sal, a solução foi vertida em uma placa de petri em TEFLON e com o auxílio de uma placa de vidro sobre este, o solvente era evaporado de modo controlado.

A síntese das membranas contendo nanopartículas de prata começa com o preparo da solução polimérica, seguido da solubilização do triflato de prata, como descrito no parágrafo anterior, na proporção mássica de 1:1 em relação ao polímero. Após a completa solubilização do sal, o frasco era levado a uma câmara fechada contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio UV-C de 15V da Phillips. O frasco então era posicionado para receber a irradiação UV com intensidade de 100 W/m^2 . Durante a irradiação, a solução no interior do frasco permanecia em constante agitação com o uso de uma barra de agitação magnética. A intensidade da irradiação foi medida usando-se um radiômetro da Delta OHM modelo HD2102.2. O frasco era de vidro neutro, e assim, parte da radiação era absorvida pelo vidro, antes de chegar à solução. Medindo-se a intensidade da radiação antes e depois do frasco, e considerando a perda devido às duas paredes do vidro, a radiação efetiva recebida pela solução era de aproximadamente 25 W/m^2 .

A solução polimérica contendo o sal de prata permaneceu exposta à radiação UV por diferentes intervalos de tempo, a fim de avaliar a conversão do íons Ag^+ em nanopartículas de prata. Ao final do processo de radiação a solução era diluída com THF até a concentração de 5% (m/m) para diminuir sua viscosidade e então vertida em uma

placa de TEFLON e o solvente era evaporado de modo controlado. Após a etapa de evaporação a membrana era imediatamente levada à célula de permeação para análise de seu desempenho. Uma representação esquemática do preparo das membranas contendo AgNPs é apresentado na Figura 25.

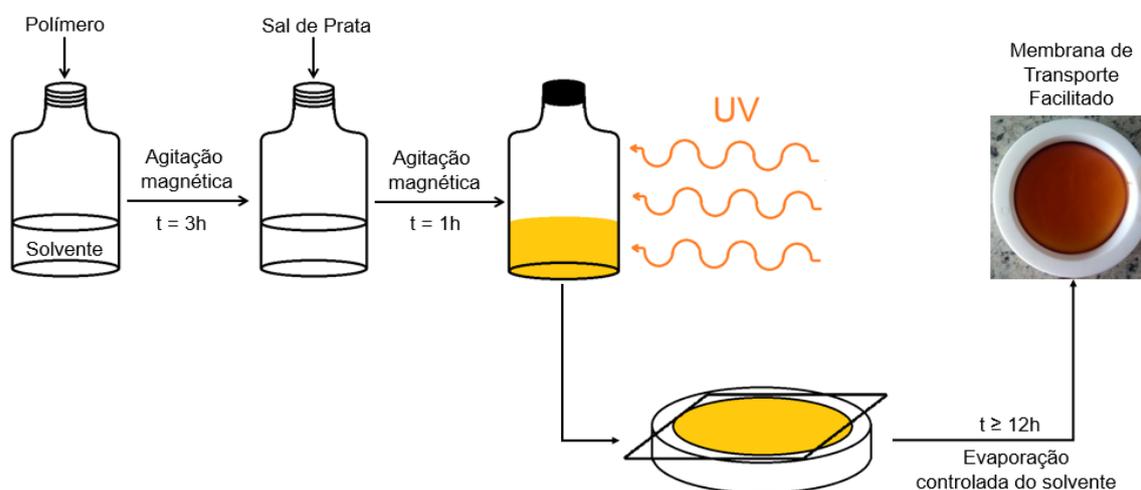


Figura 25. Esquema ilustrativo do método de preparo da membrana de PUAg.

3.3. Caracterizações das Membranas

Espectrofotometria no UV-Vis

A espectrofotometria no UV-Vis foi utilizada para verificar a presença de AgNPs nas membranas e também para estimar a conversão dos íons Ag^+ em NPs. As análises de espectrofotometria no UV-Vis foram obtidas em um espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-1800 operado na faixa de comprimento de onda entre 190 e 1100 nm. As membranas foram solubilizadas em quantidade adequada de THF e analisadas em estado líquido.

Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises dinâmico mecânica, cujo objetivo é determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) das membranas, foram realizadas em um analisador da Triton Technology modelo Tritec 2000 DMA, em modo de tensão, sob frequência de 1 Hz e

amplitude de 50 μm . As amostras foram avaliadas no intervalo de temperatura de -100 a 100 $^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A temperatura de transição vítrea foi determinada através do pico obtido na curva de $\tan(\delta)$ em função da temperatura, que é definida como a razão entre o módulo viscoso (E_{∞}) e o módulo elástico (E_0).

Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

As análises de espectroscopia no infravermelho tem por objetivo verificar a estrutura química das membranas bem como as interações entre o sal de prata e as nanopartículas de prata com a matriz polimérica. Os espectros de FT-IR foram obtidos em um espectrômetro da Agilent Technologies modelo Cary 360 FTIR no modo reflectância atenuada (ATR). Os espectros foram registrados nos intervalos entre 4.000 e 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , usando 16 varreduras por espectro.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para observar a morfologia das membranas sintetizadas e também o tamanho e distribuição das nanopartículas de prata. As micrografias foram obtidas a partir de dois microscópios: Versa 3D Dual Beam da FEI e Vega 3 da Tescan. Para a observação da seção transversal das membranas, amostras de diferentes partes da membrana foram fraturadas sob nitrogênio líquido. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento por recobrimento com ouro usando um sistema de deposição de filmes finos (Desk V da Denton Vacuum).

Uma análise elementar foi realizada em local específico das membranas, utilizando-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV.

3.4. Testes de Desempenho das Membranas

Medidas de Permeabilidade

Medidas com Gases Puros

Os testes de permeabilidade tem por objetivo relacionar a estrutura da membrana com as suas propriedades de separação, fornecendo um melhor entendimento dos

fenômenos envolvidos. O sistema de permeação para gases puros é ilustrado na Figura 26. Foram utilizados gases propano e propeno com teor de pureza de 99,5%, fornecidos pela empresa Linde.

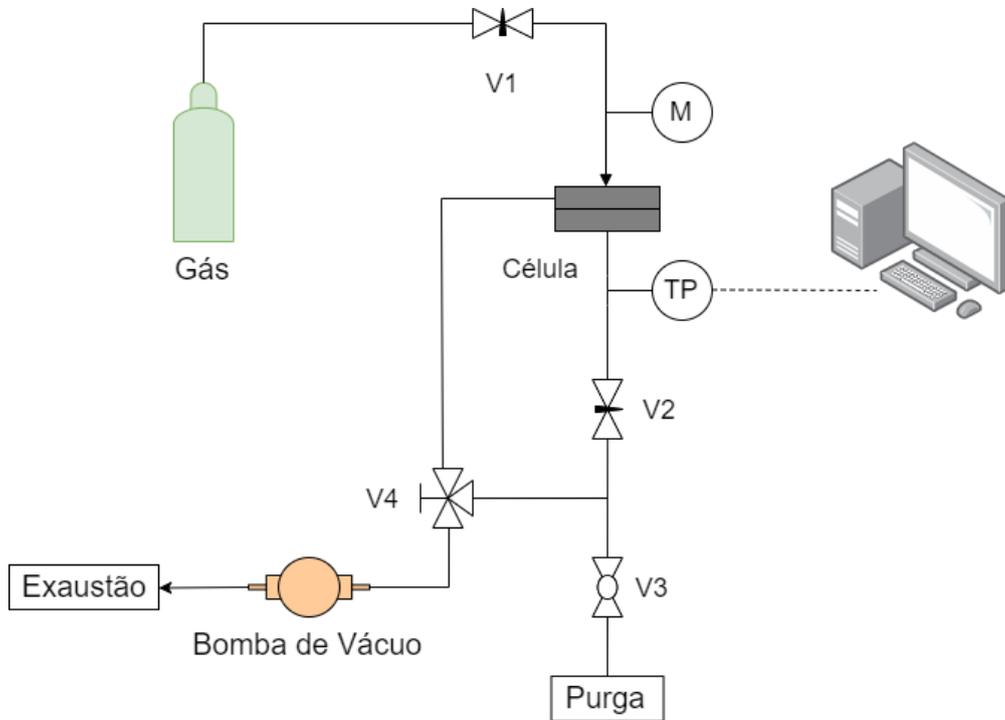


Figura 26. Representação esquemática do sistema de permeação de gases puros.

A membrana era cuidadosamente colocada na célula de permeação e, em seguida, fechada hermeticamente. Após o ajuste da pressão de alimentação do gás, o aumento de pressão do lado permeado era monitorado através de um transdutor de pressão, armazenando os dados de corrente elétrica em um sistema de aquisição de dados (LogBox-Novus). Esses dados foram convertidos em pressão através de uma curva de calibração do sistema. Após o sistema atingir o estado estacionário, a equação 33 foi usada para calcular a permeabilidade dos gases.

$$P = \left(\frac{dp}{dt} \right) \left(\frac{l \cdot V_{sistema}}{A \cdot \Delta p} \right) \left(\frac{T_{CNTP}}{T_{amb} \cdot P_{CNTP}} \right) \quad (34)$$

onde P (Barrer) é a permeabilidade da membrana, dp/dt (cmHg/s) é a variação da pressão com o tempo no lado do permeado, obtido pela curva de calibração, l (cm) é a espessura da membrana, $V_{sistema}$ (cm³) é o volume da célula de permeação, A (cm²) é a área efetiva de permeação, Δp (cmHg) é a diferença de pressão através da membrana, T_{CNTP} (K) e

P_{CNTP} (cmHg) são a temperatura e pressão, respectivamente, nas Condições Normais de Temperatura e Pressão e T_{amb} (K) é a temperatura nas condições de operação.

Os testes foram todos realizados em uma célula de 25,24 cm³ de volume, com área de permeação de 5,73 cm², à temperatura de 25°C, e diferença de pressão através da membrana de 3 bar (2 bar na alimentação e vácuo no permeado).

Com as permeabilidades obtidas para o propano e propeno puro é possível calcular a seletividade ideal usando a equação (2).

Medidas de Solubilidade

Medidas com Gases Puros

O teste de solubilidade tem por objetivo avaliar a sorção e, conseqüentemente, a afinidade do gás com a membrana. A sorção dos gases puros foi determinada pelo método de decaimento de pressão utilizando-se uma célula de câmara dupla, representada na Figura 27 (CZICHOS *et al.*, 2011).

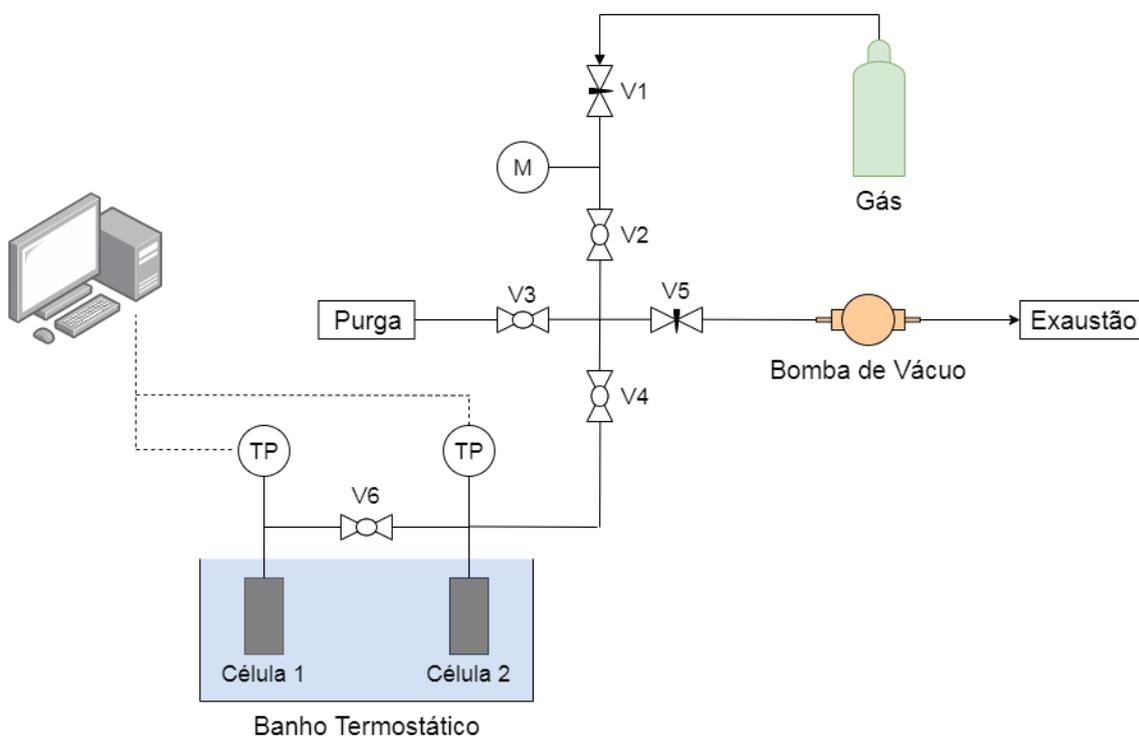


Figura 27. Representação esquemática do sistema de sorção de gases puros.

Para realizar o teste aproximadamente 0,3g de membrana foi cortada em tiras e colocada no interior da célula 1. O sistema, então, foi evacuado por 3 horas a fim de

limpar a membrana, retirando qualquer solvente residual ou mesmo gases sorvidos de testes anteriores. Em seguida, com a válvula V6 fechada, o sistema foi pressurizado com o gás a uma pressão de cerca de 5,5 bar. Então, a válvula V6 foi aberta e fechada imediatamente, dando início ao processo de sorção do gás na membrana. A queda de pressão na célula de sorção foi monitorada usando-se um transdutor de pressão até que o equilíbrio fosse alcançado e a pressão permanecesse constante. A queda de pressão está associada a solubilidade do gás na membrana pela equação (REZENDE *et al.*, 2016):

$$S = \frac{\Delta P \cdot V \cdot MM_{gás}}{R \cdot T \cdot m_{amostra}} \quad (35)$$

onde S ($\text{g}_{gás}/\text{g}_{membrana}$) é a solubilidade do gás no polímero, ΔP (bar) é a queda de pressão do gás, V (cm^3) é o volume da célula de sorção, $MM_{gás}$ (g/mol) é a massa molar do gás, R ($\text{bar}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$) é a constante universal dos gases, T (K) é a temperatura da célula e $m_{amostra}$ (g) é a massa de membrana no interior da célula.

Os testes foram todos realizados a 30°C , com os gases propano e propeno puros, pressão inicial (P_0) de aproximadamente 5,5 bar e o volume da célula de sorção era de $14,7 \text{ cm}^3$.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Com o objetivo de avaliar o desempenho de membranas contendo nanopartículas de prata visando a separação da mistura propano/propeno, investigou-se a síntese de nanopartículas de prata pela conversão de íons Ag^+ em Ag^0 por incidência de diferentes doses (J/m^2) de radiação UV em solução de poliuretano (PU) contendo triflato de prata, utilizada como precursora para o preparo das membranas. Esta técnica é distinta da usada em estudos anteriores na qual a geração de nanopartículas era feita também por UV *in situ*, porém após a deposição do filme líquido precursor da membrana.

Um outro método alternativo para a fabricação de membranas de transporte facilitado através da deposição e formação de nanopartículas de prata em fase vapor, pela técnica de *sputtering*, foi também explorado nesta pesquisa. Como os resultados dos efeitos da Ag na permeabilidade do propeno não foram conclusivos, e de comparação ainda prematura, optou-se por deixá-los registrados no Apêndice A.

4.1. Espectrofotometria no UV-Vis

A presença de nanopartículas de prata nas membranas de PU pode ser verificada pela técnica de espectrofotometria no UV-Vis. As membranas de PU contendo AgNPs foram nomeadas como PUAg seguido pela dose de radiação UV (MJ/m^2) a que foram submetidas. A membrana contendo apenas sal de prata (sem exposição à luz UV) foi nomeada PUAg^+ .

Os espectros de absorção no UV-Vis das membranas de PUAg preparadas com diferentes doses de radiação UV podem ser observados na Figura 28, a seguir.

Todas as membranas preparadas após a incidência da radiação UV apresentaram o pico de absorção entre 410 e 416 nm, indicando que as nanopartículas de prata sintetizadas são esféricas e apresentam uma distribuição estreita de tamanhos. Na Figura 28 observa-se também o aumento da intensidade de absorção com o aumento da dose de radiação, indicando uma maior conversão de íons de prata em nanopartículas.

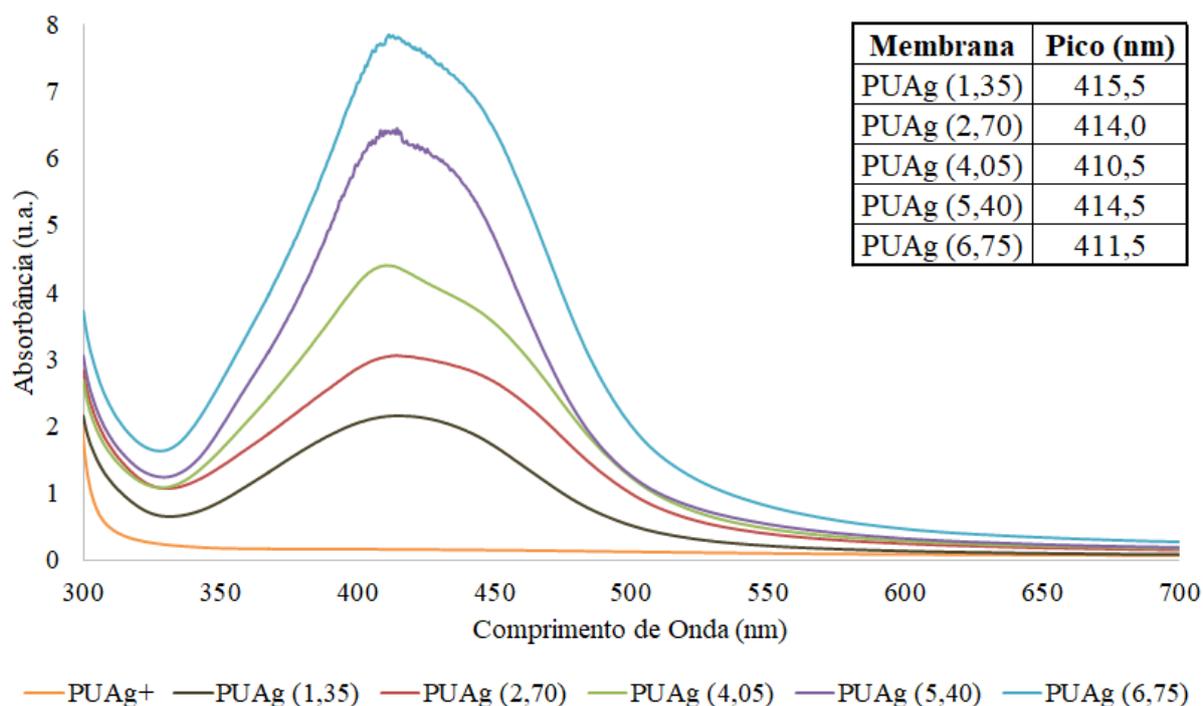


Figura 28. Espectros de absorção no UV-Vis das membranas de PUAg com diferentes doses de radiação UV.

A Lei de Lambert-Beer (Equação 33) foi utilizada para determinar o teor de nanopartículas de prata nas membranas de PUAg. Para obter a relação entre a absorbância e a concentração, foram preparadas soluções de concentração conhecidas de nanopartículas de prata em THF, a partir de membranas de PU/AgNP com razão mássica de 1:1. A Figura 29 apresenta os espectros de UV-Vis das soluções contendo concentrações conhecidas de AgNPs. O valor máximo de absorbância de cada uma dessas soluções foi medido e então, pelo método dos mínimos quadrados, foi obtida a equação que relaciona a concentração da solução de nanopartículas de prata com sua absorbância, conforme apresentado na Tabela 7, Figura 30 e Equação 36.

Concentração (mg/mL)	Pico de Absorbância (u.a.)
0,10	1,6295
0,15	2,4146
0,20	3,1448
0,25	4,0000

Tabela 7. Relação entre a concentração e o pico de absorbância das soluções de AgNPs.

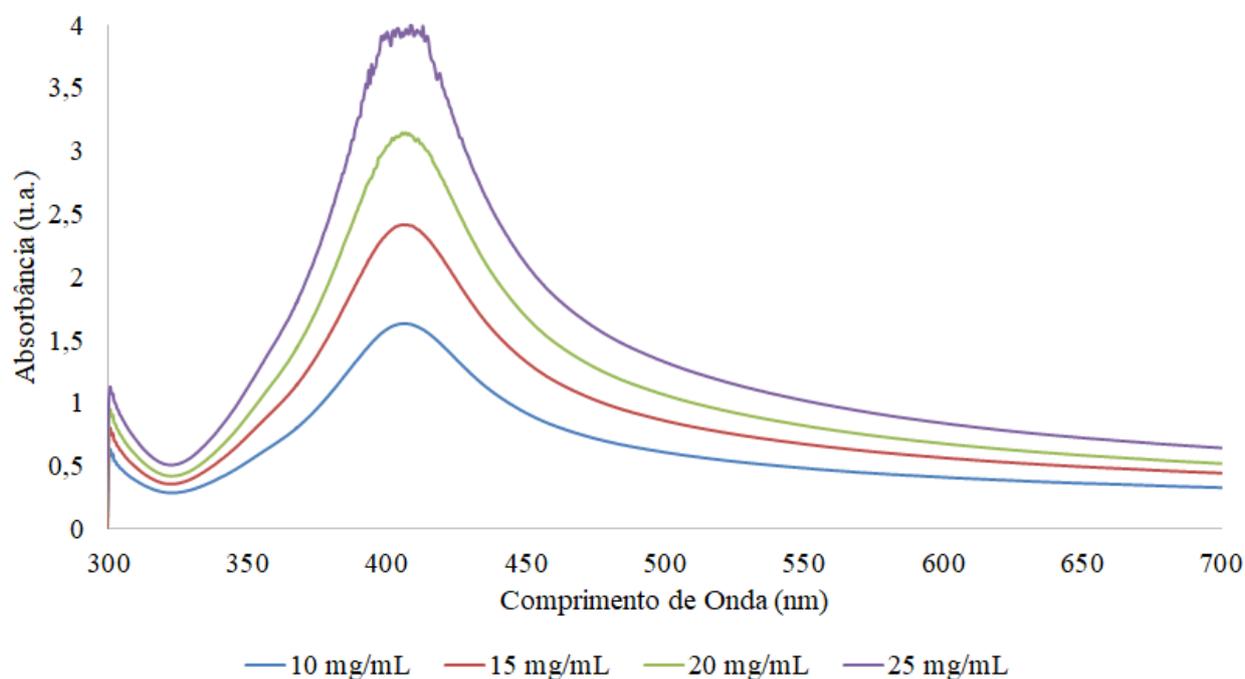


Figura 29. Espectro de UV-Vis das soluções de AgNPs de concentração conhecidas.

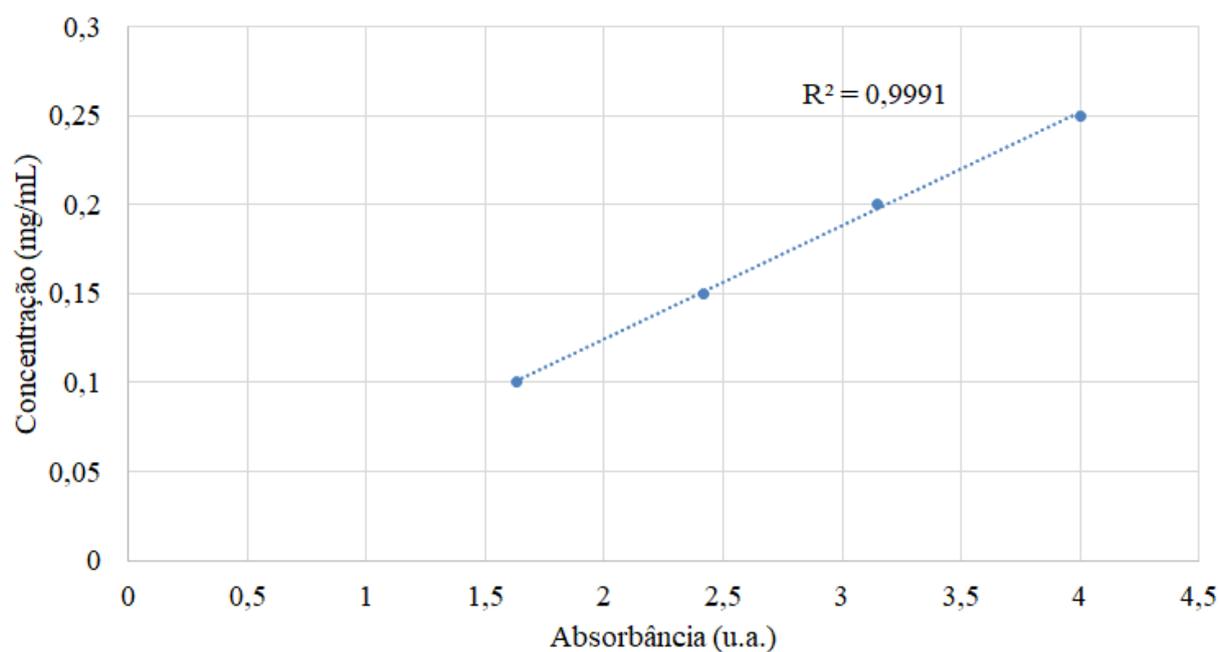


Figura 30. Correlação entre a concentração e o pico de absorbância das soluções de AgNPs.

$$C \text{ (mg/mL)} = 0,0637 \cdot A - 0,0032 \quad (36)$$

Para poder usar a equação 36 é necessário admitir a hipótese de que as nanopartículas de prata sintetizadas por irradiação UV apresentam o mesmo tamanho médio das nanopartículas utilizadas para determinar a curva de calibração. Assim, a partir

do valor de absorvância obtido para cada membrana de PUAg foi possível determinar o teor de nanopartículas de prata e, sabendo o teor inicial de íons Ag^+ adicionado antes da radiação, a conversão de íons prata para AgNPs foi calculada para cada dose de irradiação UV. A Figura 31 mostra a relação entre a dose de radiação UV e a conversão dos íons de prata em nanopartículas.

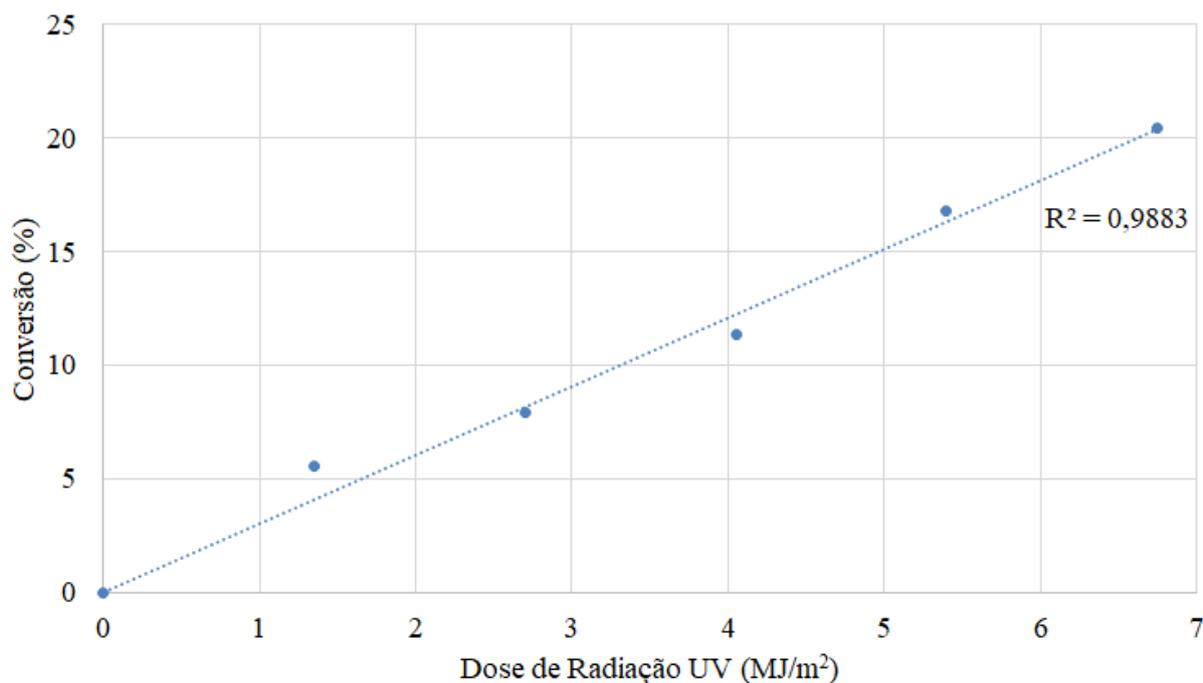


Figura 31. Conversão de Ag^+ a Ag^0 em função da dose de radiação UV.

Pode-se observar na Figura 31 que a síntese de nanopartículas de prata pela exposição a luz UV é um método que possibilita o controle na taxa de conversão dos íons de prata; esta é uma grande vantagem frente a métodos de redução química cuja produção de AgNPs é muito mais drástica e difícil de se controlar. Os teores de Ag^+ e AgNP e os valores da conversão dos íons de prata à AgNPs com suas respectivas doses de radiação UV podem ser observados na Tabela 8.

Dose de Radiação UV (MJ/m²)	Conversão (%)	Teor de Ag⁺ (%)	Teor de AgNP (%)
0,00	0,0	21,0	0,0
1,35	5,6	19,8	1,2
2,70	7,9	19,3	1,7
4,05	11,3	18,6	2,4
5,40	16,8	17,5	3,5
6,75	20,4	16,7	4,3

Tabela 8. Teores de Ag⁺ e AgNP e conversão de Ag⁺ a Ag⁰ em função da dose de irradiação UV.

Ainda assim, a máxima conversão até então obtida era de aproximadamente 20% para a dose de 6,75 MJ/m². A fim de se obter uma membrana com cerca de 50% de conversão dos íons Ag⁺ em AgNPs uma solução contendo sal de prata deveria ser exposta a uma dosagem de 16,65 MJ/m², de acordo com a tendência observada na curva acima. A solução obtida após esta dosagem foi analisada por espectrofotometria no UV-Vis e a conversão calculada foi de 32,1%, um valor bem abaixo dos 50% esperados. Este resultado é apresentado na Tabela 9. Também a banda de absorção sofreu um deslocamento (*redshift*) ocorrendo em 430,0 nm o que indica um aumento no tamanho das AgNPs. Uma possível explicação para a baixa conversão e também o deslocamento da banda de absorção é a degradação parcial do PU devido à exposição prolongada à luz UV, como discutido no item 2.4.8. Uma das funções do polímero no sistema reacional é o de agente estabilizante, evitando a aglomeração das AgNPs. Com o PU degradado as nanopartículas tendem a se aglomerar, aumentando de tamanho. O PU também é o principal doador de elétrons para a redução dos íons Ag⁺, e sua degradação, possivelmente, deve diminuir a formação de nanopartículas.

Dose (MJ/m²)	Conversão (%)	Pico de Absorbância (nm)
16,65	32,1	430,0

Tabela 9. Dados de conversão e pico de absorbância para a solução de PUAg com dose de 16,65 MJ/m².

Assim, para o sistema reacional estudado parece haver um limite de conversão do cátion Ag⁺ a nanopartículas de prata, devido a degradação do polímero.

As soluções de PUAg sintetizadas apresentaram uma coloração alaranjada que se intensificava até um marrom bem escuro, à medida que a dose de luz UV aumentava, o

que indica a formação de nanopartículas de prata esféricas. A Figura 32 apresenta a fotografia de soluções submetidas a diferentes doses de radiação UV, podendo ser observado a mudança de suas colorações.

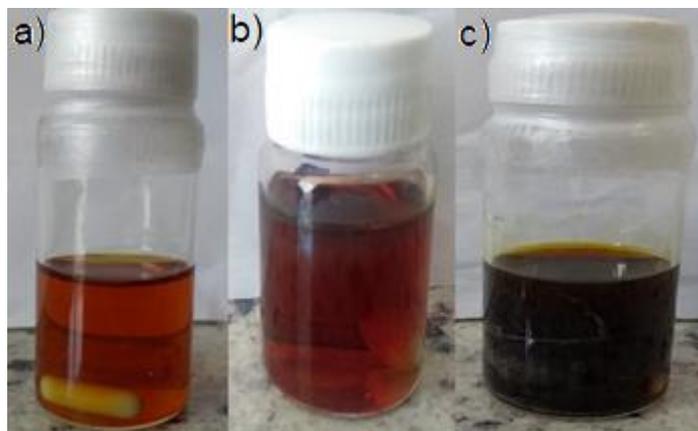


Figura 32. Evolução da coloração da solução de PUAg com a exposição à irradiação UV: a) PUAg (1,35); b) PUAg (2,70); c) PUAg (5,40).

4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier são uma ferramenta muito valiosa para se analisar a estrutura de um determinado composto, seja pela absorção em determinado comprimento de onda, seja pela intensidade relativa das bandas de absorção. No caso particular de membranas de transporte facilitado contendo sais de prata, esta técnica fornece informação sobre a solubilidade do sal no polímero pela observação da interação do agente transportador com os grupos doadores de elétrons presentes na matriz polimérica.

A Figura 33 mostra os espectros obtidos a partir da membrana de PU puro e da membrana de PUAg⁺ 50% (m/m).

O espectro da membrana de PUAg⁺ apresenta mudanças significativas em relação ao da membrana de PU puro. A primeira região de interesse a se destacar corresponde à banda de absorção da ligação —NH, relativo à ligação de hidrogênio entre o grupo NH e grupos carbonila; esta banda, sofreu um leve deslocamento saindo de 3315 cm⁻¹ para o PU e indo para 3302 cm⁻¹ para o PUAg⁺. Alterações na frequência da banda de absorção ocorrem devido a um rearranjo nas ligações de hidrogênio no polímero. Essa diminuição na frequência está relacionada a um enfraquecimento na ligação de hidrogênio do grupo

NH com a carbonila devido a interação do íon Ag^+ com o nitrogênio. Porém, a região com maiores alterações ocorre entre $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, destacada na Figura 34.

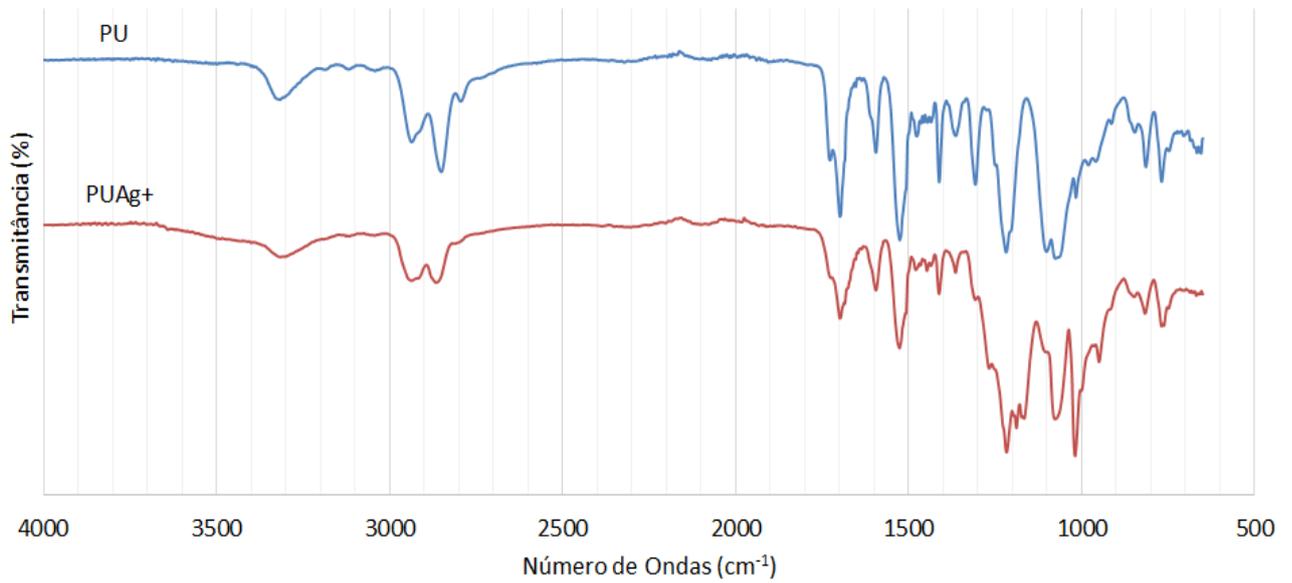


Figura 33. Espectros de FT-IR das membranas de PU e PUAg⁺.

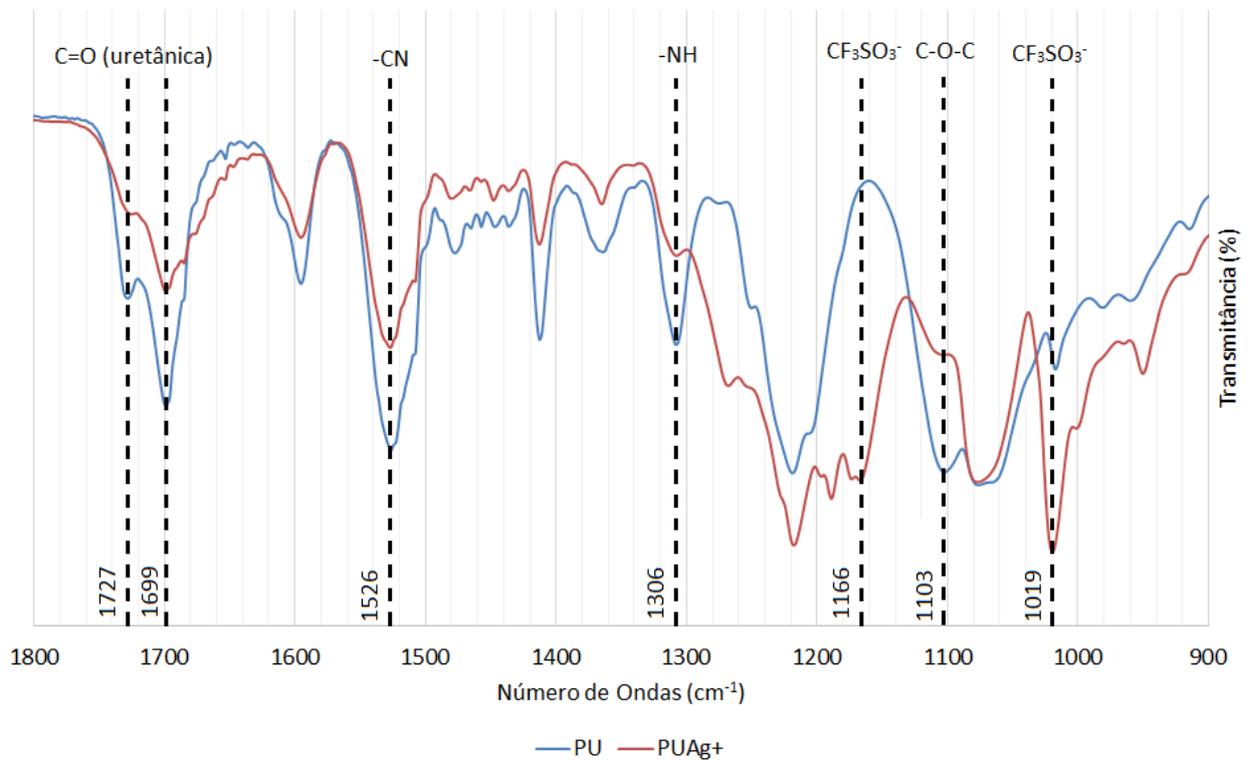


Figura 34. Espectros de FT-IR das membranas de PU e PUAg⁺ na região de $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

As bandas de absorção em 1727 cm^{-1} e 1699 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de grupamentos carbonila uretânica (C=O) livre e ligadas por ligação de hidrogênio, respectivamente. As frequências nas bandas de absorção não sofreram alterações porém, é possível observar uma diminuição na intensidade dos picos. Esta diminuição pode ser atribuída a um aumento na coordenação de íons Ag^+ com os grupamentos carbonila, levando a uma diminuição no número de C=O livres (WEN *et al.*, 2000).

A banda de absorção em 1526 cm^{-1} e 1306 cm^{-1} correspondem às ligações —CN e —NH, respectivamente, presentes nos segmentos rígidos das cadeias poliméricas. Não houve mudança na frequência das bandas de absorção mas sim, uma diminuição na intensidade dessas bandas. Este efeito pode ser explicado devido a uma diminuição no número de grupos comprometidos com ligações de hidrogênio por conta da interação de tais grupos com os íons Ag^+ (PAUL *et al.*, 2013).

A banda de absorção em 1103 cm^{-1} corresponde ao grupamento éter (C—O—C) nos segmentos mais flexíveis da poliuretana. Novamente, não houve alteração na frequência da banda de absorção, porém houve uma diminuição acentuada na intensidade da banda atribuída ao enfraquecimento da ligação de hidrogênio no grupo éter devido à interação da prata com o átomo de oxigênio. As principais interações discutidas do íon Ag^+ com o poliuretano podem ser observadas na Figura 35.

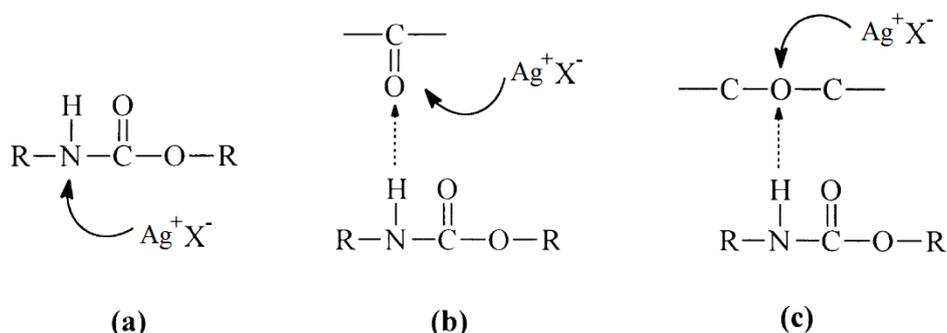


Figura 35. Esquema ilustrativo das interações do íon Ag^+ e o poliuretano (a) interação entre o íon Ag^+ e o nitrogênio do grupo —NH; (b) interação entre o íon Ag^+ e o oxigênio da carbonila uretânica; (c) interação entre o íon Ag^+ e o oxigênio do grupo éter (adaptado de (WEN *et al.*, 2000).

Por fim, observa-se também o aparecimento de duas bandas de absorção em 1166 cm^{-1} e 1019 cm^{-1} , ambas atribuídas ao ânion triflato livre (GONDALIYA *et al.*, 2011; SUTHANTHIRARAJ *et al.*, 2009). Todas essas alterações no espectro do PU também foram observados por POLLO (2008) e REZENDE (2016).

A fim de estudar a influência e a interação das AgNPs formadas pela irradiação UV, as membranas de PUAg (1,35), PUAg (6,75) e PUAg (16,65) foram analisadas por FT-IR. A Figura 36 mostra os espectros das membranas de PU, PUAg⁺ e PUAg (16,65); esta última foi escolhida por apresentar a maior quantidade de nanopartículas de prata e, assim, poder apresentar as maiores alterações no espectro.

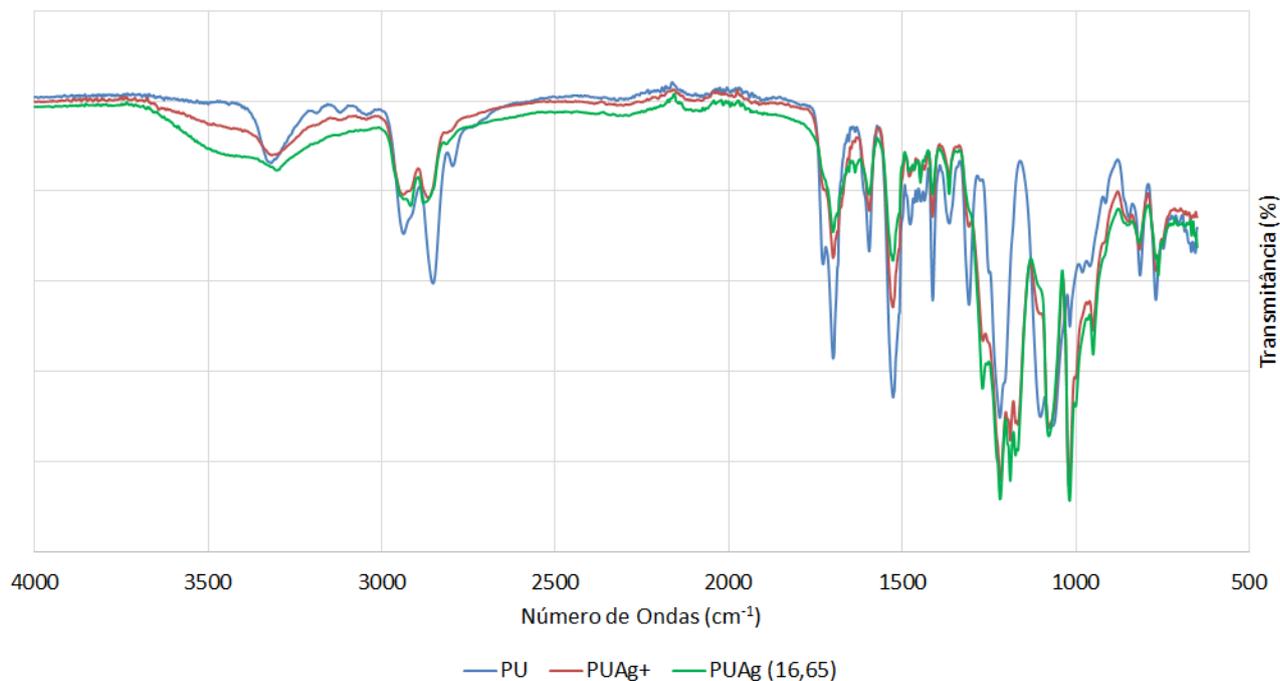


Figura 36. Espectros de FT-IR das membranas de PU, PUAg⁺ e PUAg (16,65) com máxima quantidade de AgNPs.

A primeira alteração que se pode observar é o surgimento de uma banda de absorção em 3340 cm^{-1} , no espectro da membrana de PUAg (16,65), que está associada ao grupamento —NH livre, além de um alargamento da banda de absorção em 3302 cm^{-1} correspondente ao grupamento —NH ligada ao grupo carbonila. Estes dois efeitos podem ser atribuídos à degradação do poliuretano devido à perda da ligação uretânica em uma estrutura de éster e amina ortoaromática como discutido no item 2.4.8. (ROSU *et al.*, 2009).

Outro indício da degradação do polímero é a perda de intensidade da banda de absorção em 1597 cm^{-1} atribuídas às ligações duplas dos anéis aromáticos, do grupo isocianato, os quais são oxidados na presença de irradiação UV.

Na Figura 37, também é possível observar uma diminuição na intensidade das bandas de absorção em 1727 cm^{-1} e 1699 cm^{-1} (carbonila uretânica (C=O) livre e ligadas por ligação de hidrogênio, respectivamente), 1526 cm^{-1} (grupo —CN), 1306 cm^{-1} (grupo

—NH) e 1103 cm^{-1} (grupo éter (C—O—C)), todas estas oriundas de uma diminuição do número de ligações de hidrogênio que estes grupos fazem. Uma vez que a quantidade de nanopartículas de prata sintetizadas é relativamente pequena, como visto na Tabela 8, esta diminuição na intensidade das bandas não pode ser atribuída a elas e sim, novamente, à degradação do polímero.

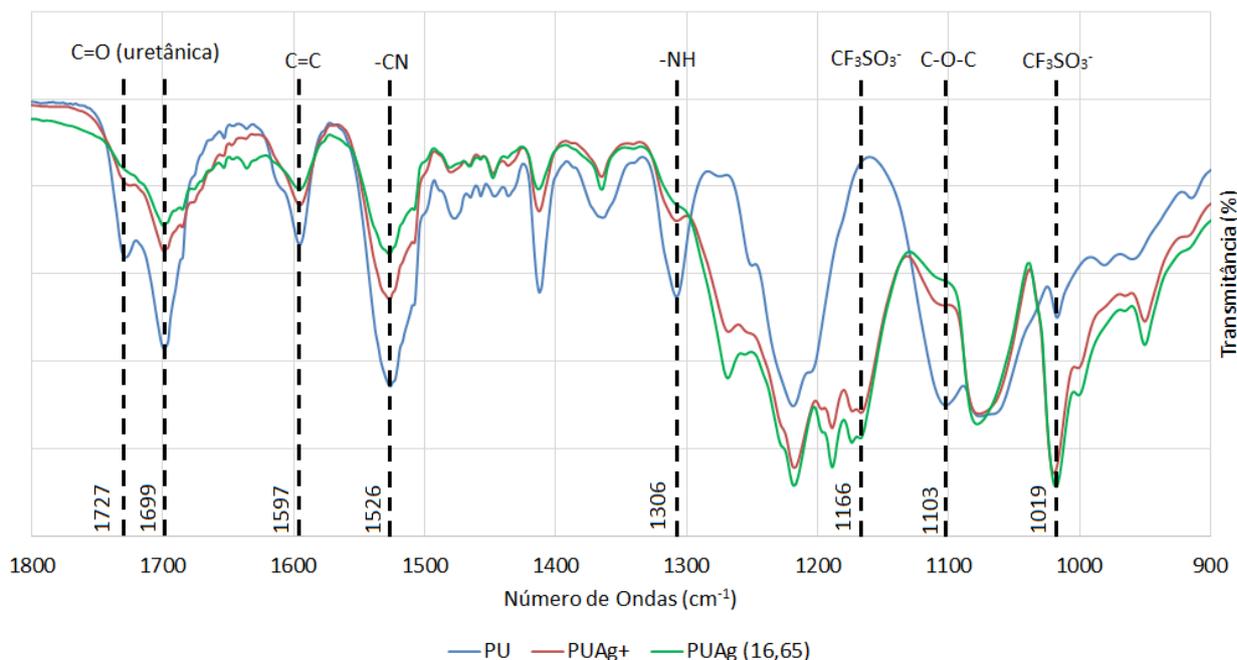


Figura 37. Espectros de FT-IR das membranas de PU, PUAg⁺ e PUAg (16,65) na região de 1800-900 cm^{-1} .

1.

4.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Com o objetivo de analisar a influência da presença do sal de prata e das nanopartículas na mobilidade segmental das cadeias poliméricas foram realizados testes de DMA com as membranas de PU, PUAg⁺ e com aquela que apresentava a maior quantidade de AgNPs, PUAg (16,65). A Figura 38 apresenta os resultados obtidos. O valor de máximo observado na curva da $\tan(\delta)$ no termograma está relacionado à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Para o polímero puro foi observado uma T_g de $-22,8\text{ }^\circ\text{C}$, valor este coerente com o encontrado por REZENDE (2016). Já a T_g encontrada para a membrana de PUAg⁺ foi de $18,4\text{ }^\circ\text{C}$. Este aumento deve-se a alta interação entre a matriz polimérica e o triflato de prata (50% m/m) que acaba restringindo a mobilidade segmental do PU, necessitando assim de uma maior energia para ocorrer o relaxamento das cadeias.

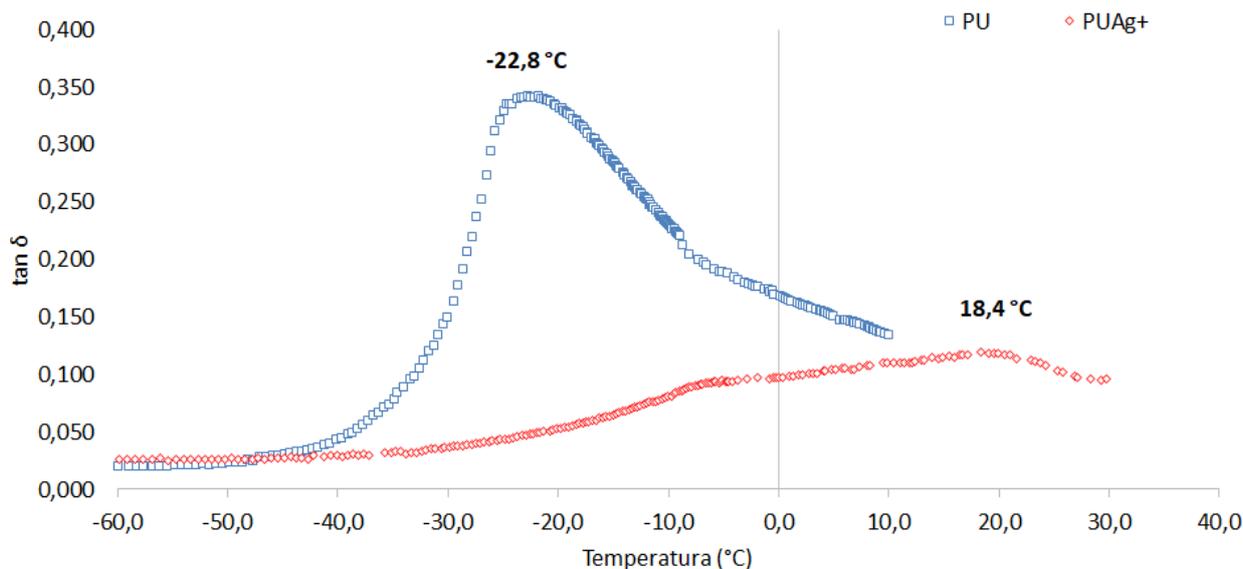


Figura 38. Termogramas de DMA das membranas de PU e PUAg⁺.

Não foi possível determinar a T_g da membrana de PUAg (16,65) uma vez que ela acabou se rompendo durante o teste. Isso corrobora com a hipótese trazida no item 4.1. de degradação do polímero.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para analisar a morfologia da superfície e da seção transversal das membranas contendo nanopartículas de prata. As micrografias que seguem são da membrana de PUAg (1,35). Na face superior (frente de evaporação) da membrana é possível observar partículas bem definidas e bem distribuídas na matriz polimérica. As nanopartículas de prata apresentam um tamanho médio inferior a 50 nm, como pode ser visto na Figura 39.

A Figura 40 mostra a seção transversal da membrana na qual as AgNPs se mostram homogeneamente dispersas ao longo da espessura da membrana, com tamanho médio inferior a 20 nm. Provavelmente, o maior tamanho observado para as nanopartículas na superfície superior se deve ao fato de esta ser a frente de evaporação do solvente e conseqüentemente, haver uma aglomeração das nanopartículas.

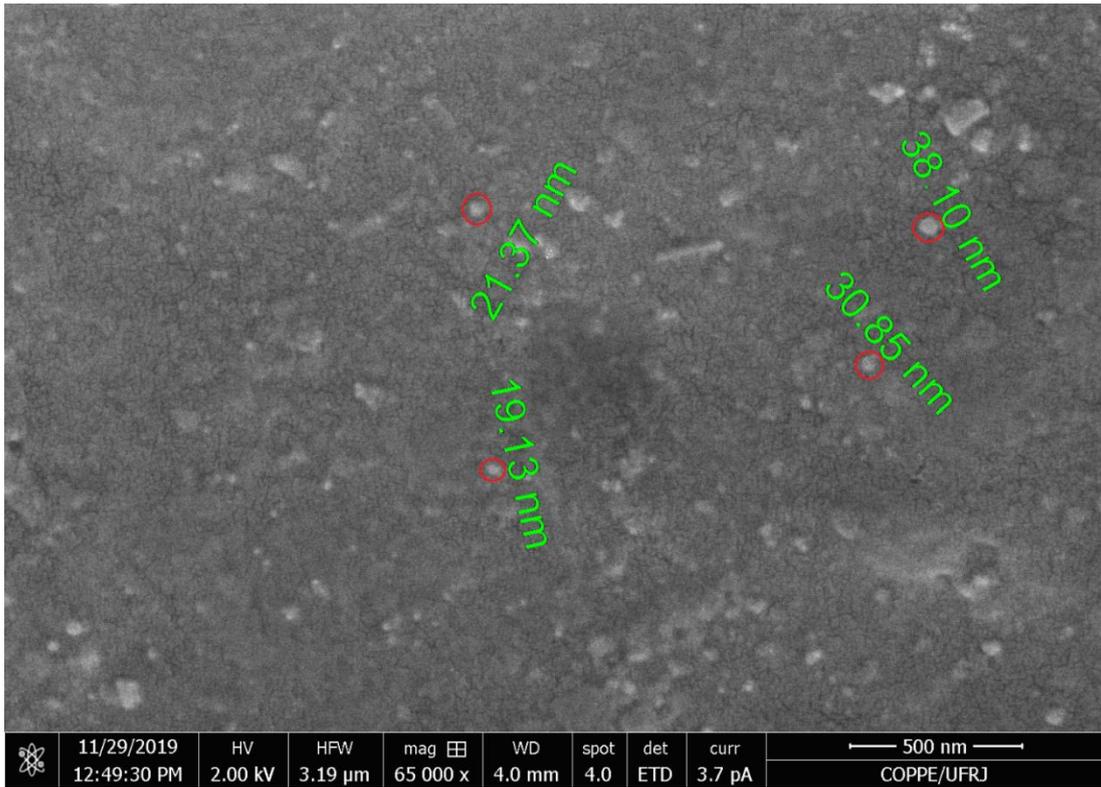


Figura 39. Micrografia da face superior da membrana de PUAg (1,35)

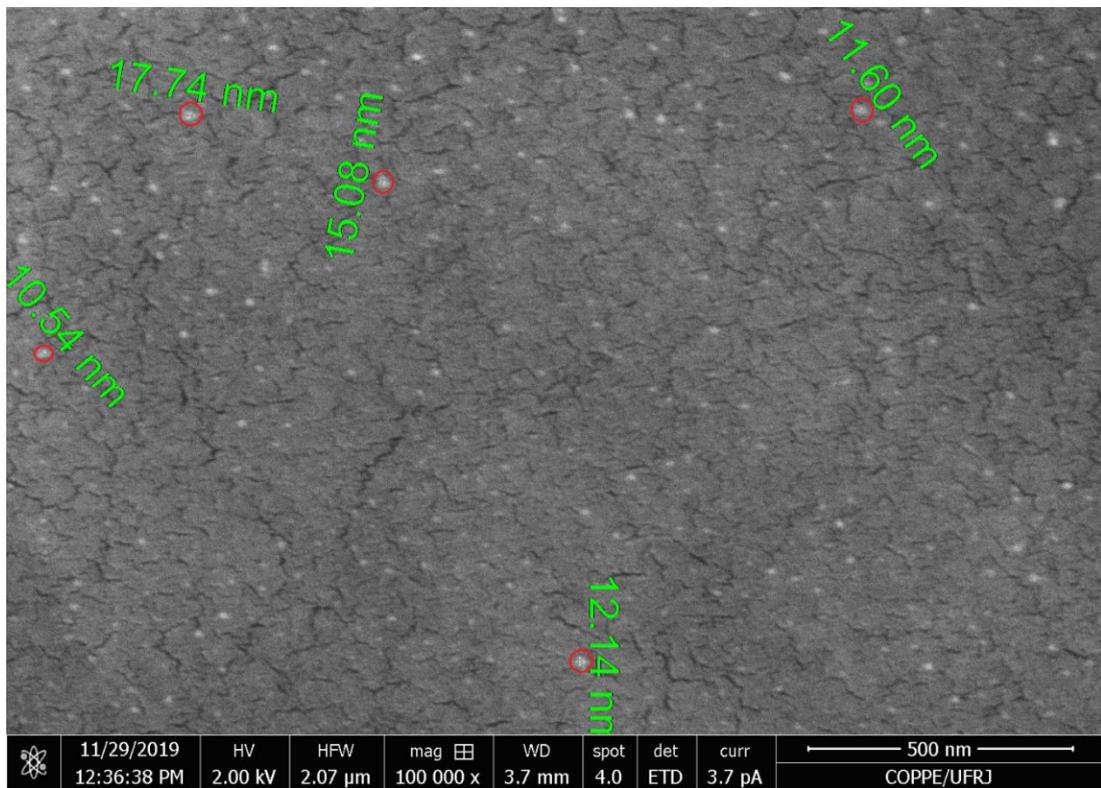


Figura 40. Micrografia da seção transversal da membrana de PUAg (1,35)

Também foram obtidas micrografias da face superior da membrana de PUAg (16,65). A Figura 41 mostra que a membrana não apresenta uma superfície lisa e sim, com placas. Estas placas podem ser oriundas do efeito Marangoni caracterizado pela transferência de massa ao longo da interface entre dois fluidos devido ao gradiente de tensão superficial; ou ainda devido à absorção de umidade pelo triflato de prata. Além disso pequenos círculos podem ser vistos sobre estas placas, provavelmente, devido a processos de gelificação do polímero, como pode ser visto na Figura 42.

Foram realizadas também análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) sobre as membranas de PUAg (1,35) e PUAg (16,65) e os resultados foram muito semelhantes. A Figura 43 mostra o espectro de EDS da membrana de PUAg (16,65). É possível observar a presença de prata, além de elementos presentes no ânion triflato como enxofre, flúor e oxigênio (CF_3SO_3^-), evidenciando a presença dos íons Ag^+ e triflato.

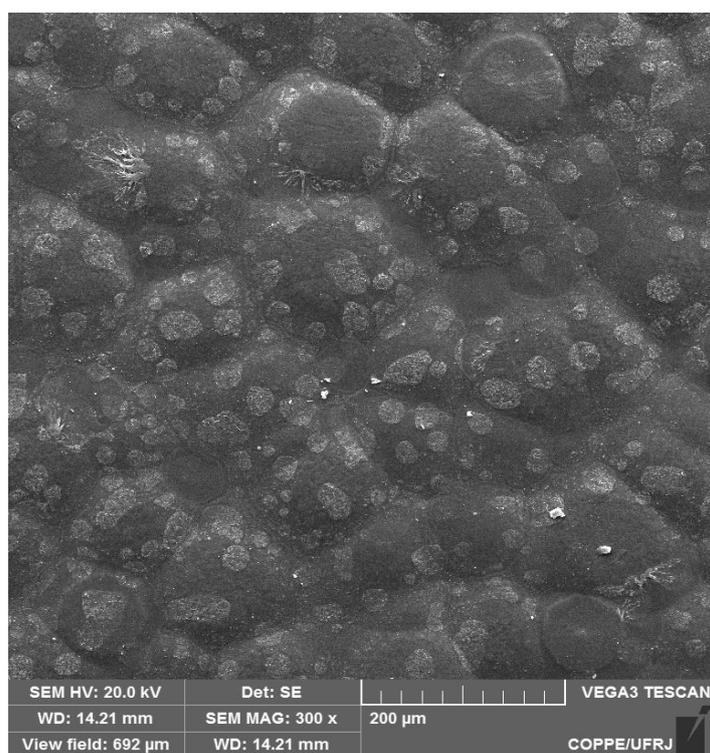


Figura 41. Micrografia da face superior da membrana de PUAg (16,65)

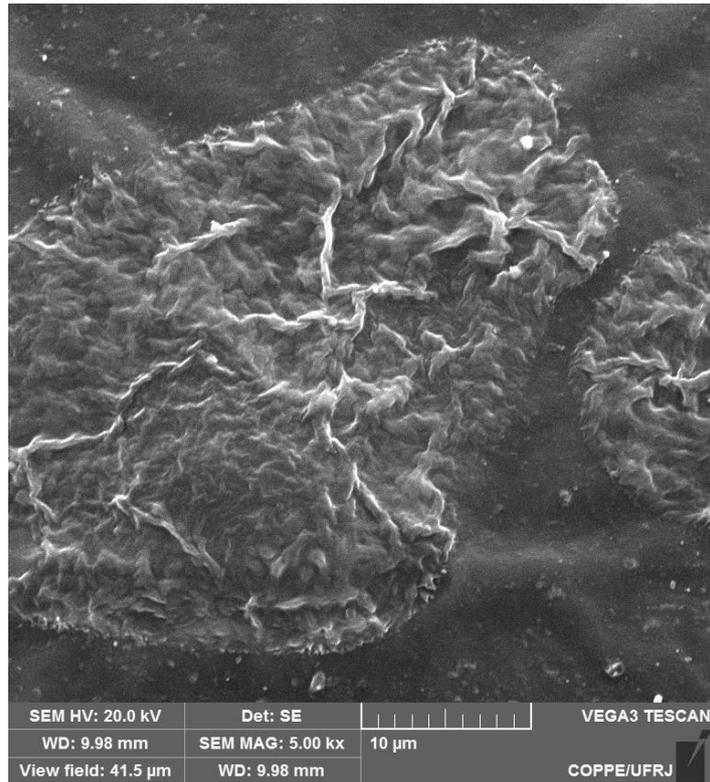


Figura 42. Micrografia ampliada da face superior da membrana de PUAg (16,65)

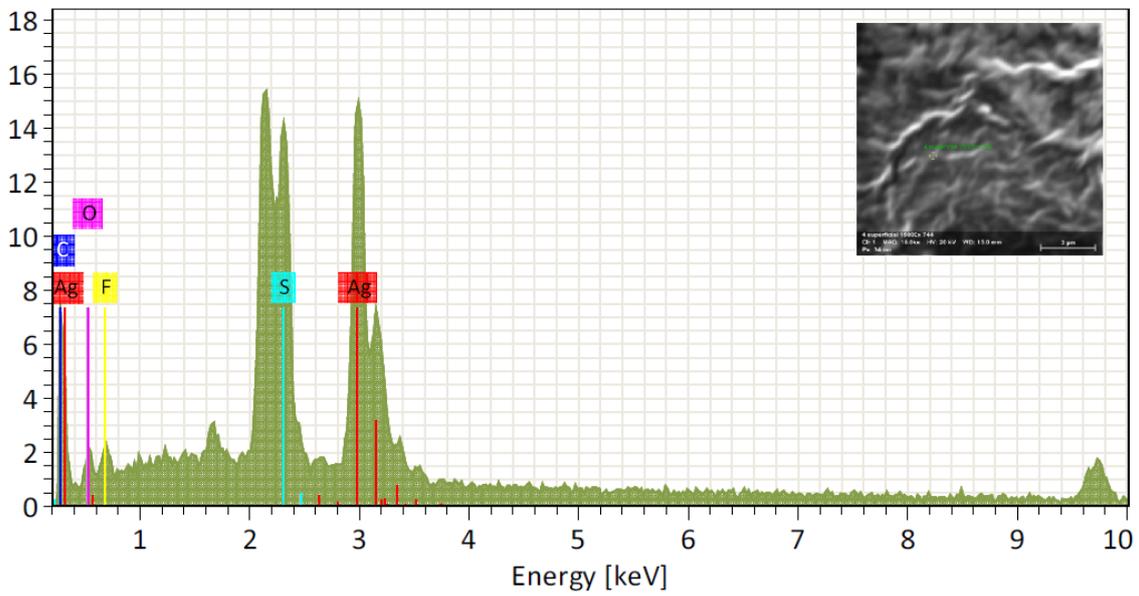


Figura 43. Espectro de EDS da membrana de PUAg (16,65)

4.5. Testes de Desempenho com Propano e Propeno Puros

As propriedades de transporte das membranas sintetizadas foram analisadas em testes de permeação com gases puros, na temperatura de 25 °C e pressão de alimentação

de 2 bar e vácuo no permeado. Os valores da permeabilidade foram determinados tirando-se a média dos primeiros pontos obtidos após a membrana ser acomodada no interior da célula de permeação. O cálculo do erro associado às medidas de permeação pode ser visto no Apêndice B. A Tabela 10 mostra os resultados de permeabilidade e seletividade para as membranas de PU puro, PU com sal de prata 50% (m/m) e PU contendo AgNPs em diferentes doses de radiação UV.

Material	Espessura (μm)	P C₃H₈ (Barrer)	P C₃H₆ (Barrer)	Seletividade
PU	52,2	23,2 \pm 1,6	56,7 \pm 3,8	2,5
PUAg ⁺ 50%	73,2	0,7 \pm 0,3	243,1 \pm 16,3	342,4
PUAg (1,35)	78,0	0,3 \pm 0,1	182,5 \pm 12,2	675,9
PUAg (2,70)	74,6	1,1 \pm 0,4	206,4 \pm 13,8	191,1
PUAg (4,05)	60,8	0,2 \pm 0,1	97,5 \pm 6,5	464,1
PUAg (5,40)	71,8	1,0 \pm 0,4	138,9 \pm 9,3	143,2
PUAg (6,75)	71,8	1,1 \pm 0,4	205,5 \pm 13,8	181,9
PUAg (16,65)	56,6	38,0 \pm 2,6	96,9 \pm 6,5	2,6

Tabela 10. Valores de permeabilidade e seletividade para membranas de PU, PUAg⁺, e PUAg com diferentes doses de radiação UV para propano e propeno puros.

Pelos resultados de permeabilidade e seletividade obtidos, é evidente a ocorrência do transporte facilitado nas membranas que contém prata na sua composição. Dois fenômenos podem ser observados. O primeiro, é a queda elevada na permeabilidade do propano. Esta queda é explicada devido à diminuição na mobilidade segmental da matriz polimérica por conta das ligações desta com os íons de prata, constatada pelo elevado aumento da T_g visto na análise de DMA no item 4.3., que acabam por restringir os movimentos dos segmentos das cadeias poliméricas, dificultando a passagem da parafina. Por outro lado, apesar da redução na mobilidade das cadeias do PU, o propeno apresentou um aumento significativo na sua permeabilidade, evidenciando que sua interação com as nanopartículas ou com os ions Ag⁺ altera o mecanismo de transporte, facilitando sua permeação através da matriz polimérica.

Ainda assim, quando comparamos as permeabilidades das membranas que contém AgNPs sintetizadas com diferentes tempos de exposição a luz UV, observa-se uma flutuação entre 243 e 97 Barrer. É possível observar isso mais claramente na Figura 44, a seguir.

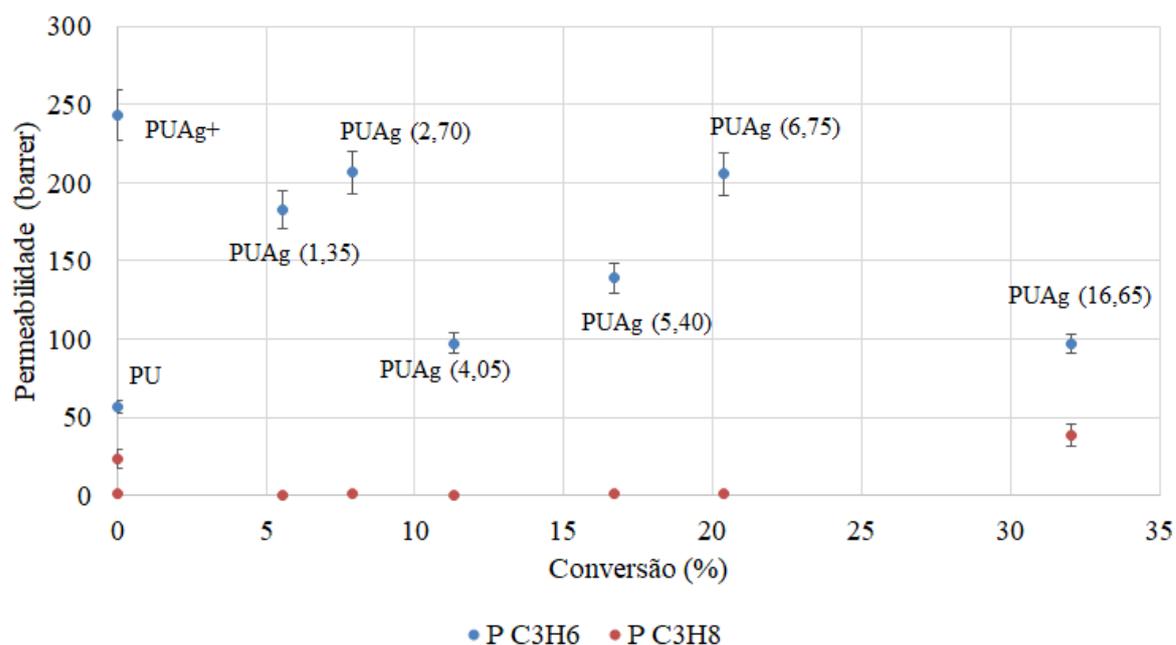


Figura 44. Efeito da conversão de Ag^+ na permeabilidade de propano e propeno em membranas de PUAg irradiadas (dose de UV indicada entre parênteses em MJ/m^2).

Como pode ser observado na Figura 44 e na Tabela 10 há uma flutuação da permeabilidade do propeno com a radiação UV. Já a permeabilidade do propano é menos afetada pela dose de UV, variando entre 0,2 e 1,1 Barrer até a dose de radiação UV de 6,75 MJ/m^2 . Na dose mais elevada de 16,65 MJ/m^2 há um aumento abrupto da permeabilidade do propano, superando o valor da permeabilidade da membrana de PU. Nesta dose a permeabilidade do propeno também é superior ao observado para a membrana de PU.

Para a melhor compreensão do efeito da radiação sobre a permeabilidade do propeno, avaliou-se a solubilidade dos gases puros nas membranas de PUAg preparadas em diferentes condições.

Os testes de sorção foram todos realizados com uma quantidade aproximada de 0,3 g de material, na temperatura de 30 °C e pressão inicial de aproximadamente 5,5 bar, tanto para o propano, quanto para o propeno. A Tabela 11 e a Figura 45 apresentam os resultados obtidos.

Material	Coeficiente de solubilidade, S (10^{-2} g gás/ g memb.)		Seletividade
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
PU	2,2 ± 0,2	2,7 ± 0,2	1,2
PUAg ⁺ 50%	1,6 ± 0,1	11,9 ± 0,4	7,7
PUAg (1,35)	1,6 ± 0,1	12,3 ± 0,4	7,9
PUAg (2,70)	1,8 ± 0,2	12,3 ± 0,4	6,7
PUAg (4,05)	1,6 ± 0,1	12,2 ± 0,4	7,5
PUAg (5,40)	1,5 ± 0,1	11,3 ± 0,3	7,7
PUAg (6,75)	1,7 ± 0,1	11,9 ± 0,4	7,1
PUAg (16,65)	2,0 ± 0,2	11,7 ± 0,4	5,8

Tabela 11. Valores de solubilidade e seletividade à sorção para membranas de PU, PUAg⁺, e PUAg com diferentes doses de radiação UV para propano e propeno puros.

Os resultados observados para a sorção mostram que na presença de íons Ag⁺ e nanopartículas há um aumento significativo na solubilidade do propeno, enquanto a solubilidade do propano apresenta uma pequena queda em seu valor. A solubilidade do propeno permaneceu constante, em torno de 0,012 g de gás/g de polímero, independente da dose de radiação UV ou conversão de Ag⁺ em Ag⁰.

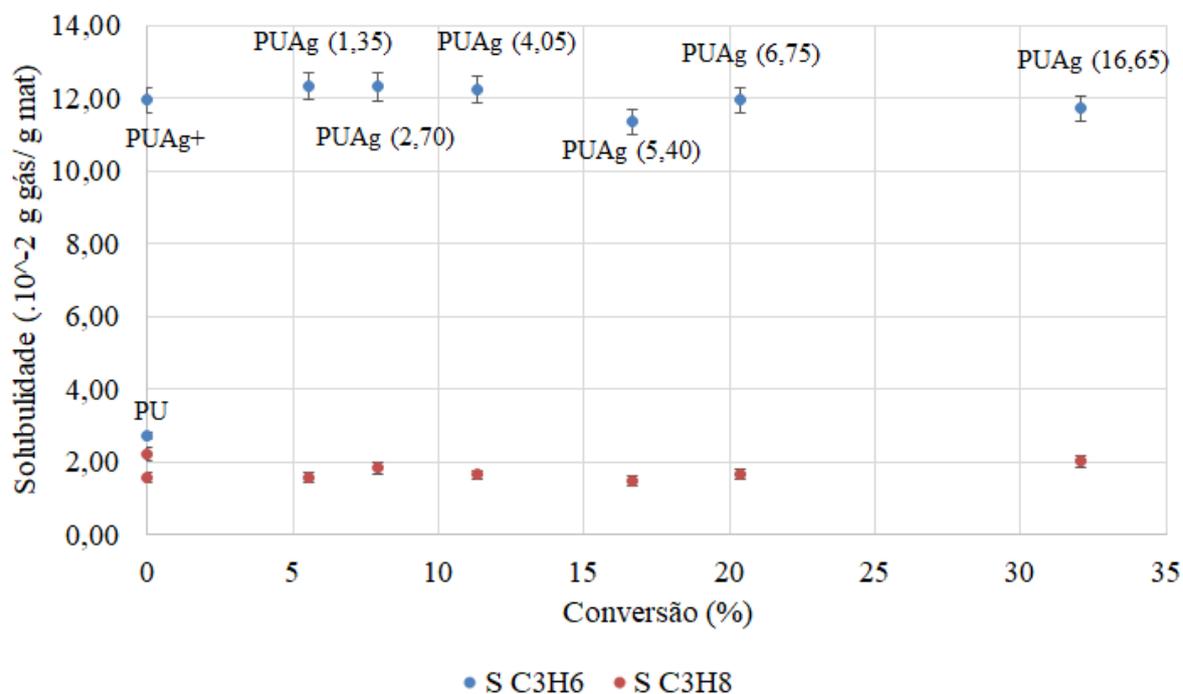


Figura 45. Valores de solubilidade para membranas de PU, PUAg⁺, e PUAg com diferentes doses de radiação UV para propano e propeno puros.

Assim, maiores conversões do sal de prata em nanopartículas não reduzem a afinidade da membrana pela olefina, como indicado pelos valores constantes de solubilidade, mas influenciam o transporte facilitado, como observado pela flutuação da permeabilidade. Considerando o mecanismo proposto por CUSSLER (1989), possivelmente, este efeito pode ser associado a redução do número de sítios ativos para o salto difusional.

No caso da membrana de PUA_g (16,65), que recebeu a maior dose de radiação UV, pode ser deduzido que ocorreu degradação acentuada do polímero o que possibilitou uma maior mobilidade para o propano e aumento de sua permeabilidade, reduzindo o efeito do transporte facilitado do propeno e com perda da seletividade a membrana.

Para melhor compreensão da influência da presença do íon Ag⁺, foram sintetizadas membranas com triflato de prata em diferentes concentrações, com o objetivo de se analisar suas propriedades de transporte. Foram sintetizadas membranas de PUA_g⁺ 50%, 40% e 30% (m/m), de acordo com a metodologia exposta no item 3.2., e seus resultados para os testes de permeação e sorção podem ser vistos nas Tabelas 12 e 13.

Material	Espessura (μm)	P C ₃ H ₈ (Barrer)		Seletividade
		P C ₃ H ₈ (Barrer)	P C ₃ H ₆ (Barrer)	
PUAg+ 50%	73,2	0,7 \pm 0,3	243,1 \pm 16,3	342,4
PUAg+ 40%	57,0	1,5 \pm 0,6	189,5 \pm 12,7	124,7
PUAg+ 30%	85,8	2,8 \pm 1,0	131,8 \pm 8,8	47,6
PU	52,2	23,2 \pm 1,6	56,7 \pm 3,8	2,5

Tabela 12. Efeito do conteúdo de sal de prata (triflato de prata) em membranas de PU na permeabilidade e na seletividade ideal de propano/propeno.

Material	Coeficiente de solubilidade, S (10^{-2} g gás/ g memb.)		Seletividade
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
PUAg+ 50%	1,6 \pm 0,1	11,9 \pm 0,4	7,7
PUAg+ 40%	2,3 \pm 0,2	10,3 \pm 0,3	4,5
PUAg+ 30%	2,7 \pm 0,2	8,7 \pm 0,3	3,2
PU	2,2 \pm 0,2	2,7 \pm 0,2	1,2

Tabela 13. Efeito do conteúdo de sal de prata (triflato de prata) em membranas de PU na permeabilidade e na seletividade de sorção de propano/propeno.

Como pode ser observado nos dados das Tabelas 12 e 13, a permeabilidade ao propeno e a seletividade da membrana aumentam com a concentração de sal dissolvido na matriz polimérica; tendência essa também observada por DUARTE (2003) para o mesmo eletrólito PU/AgCF₃SO₃. Os testes de sorção também revelaram um aumento na seletividade da sorção com o aumento da concentração de sal na membrana.

Para investigar a interação das AgNPs com o propeno, uma certa quantidade da membrana de PUAg (6,75) (que corresponde a 20,39% de conversão) foi lavada com água destilada e desmineralizada a fim de realizar a extração do sal de prata remanescente no material. Para se ter certeza da total remoção do sal da membrana, cloreto de sódio era adicionado à água de lavagem para a formação do precipitado branco de AgCl. Esse procedimento foi repetido até que não houvesse mais a formação de AgCl no teste com cloreto de sódio. A Figura 46 apresenta as fotografias da solução extratora após a adição de cloreto de sódio.

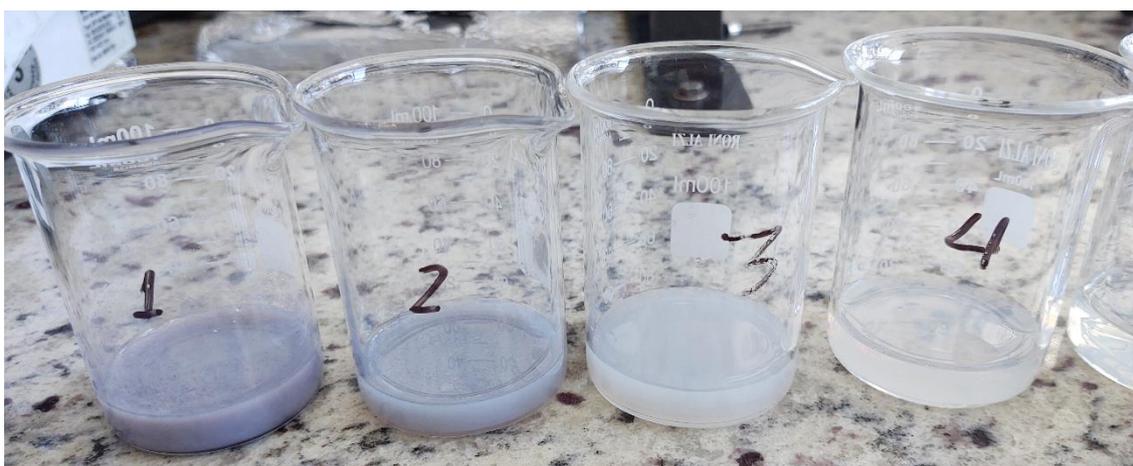


Figura 46. Formação de precipitado branco de AgCl após a extração do triflato de prata da membrana.

Em seguida, foi feito o teste de sorção com a membrana contendo apenas as nanopartículas de prata. Os resultados podem ser vistos na Tabela 14.

PUAg (6,75)	Massa da memb. (g)	Coeficiente de solubilidade, S (10 ⁻² g gás/ g memb.)		Seletividade
		C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
Antes da extração	0,664	1,7 ± 0,1	11,9 ± 0,4	7,1
Após a extração	0,314	3,0 ± 0,2	3,5 ± 0,3	1,2

Tabela 14. Valores de solubilidade e seletividade da membrana de PUAg (6,75) antes e após a extração do triflato de prata.

É evidente a perda de massa no material devido à extração do sal de prata. Também são evidentes a redução da sorção do propeno e a perda de seletividade dos hidrocarbonetos pela membrana e a aproximação dos valores observados para o poliuretano sem a adição de sal de prata. Este resultado indica que as AgNPs na membrana, obtidas pela redução dos íons prata pela incidência de radiação UV, não estão presente em quantidade suficiente para afetar a quantidade de olefina sorvida pelo polímero.

A Tabela 15 apresenta os valores da concentração de íons Ag^+ nas membranas com e sem incidência da radiação UV e os valores medidos para permeabilidade e solubilidade de propeno e propano. O teor de íons prata remanentes após a radiação foram calculados considerando a conversão para nanopartículas de prata, quantificada por espectrofotometria de UV-Vis. Nesta tabela também são apresentados os resultados observados para a membrana de poliuretano puro e para a membrana de PUA_g (6,75) após a extração do triflato de prata.

Membrana	Dose de Radiação UV (MJ/m ²)	Ag ⁺ (%)	Ag ⁰ (%)	Permeabilidade (Barrer)		Seletividade Ideal	Coeficiente de Solubilidade (10 ⁻² g gás/g memb.)		Seletividade Sorção
				C ₃ H ₈	C ₃ H ₆		C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
PUAg+ 50%	0,00	21,0	0,0	0,7	243,1	342,4	1,6	11,9	7,7
PUAg+ 40%	0,00	16,8	0,0	1,5	189,5	124,7	2,3	10,3	4,5
PUAg+ 30%	0,00	12,6	0,0	2,8	131,8	47,6	2,7	8,7	3,2
PUAg (1,35)	1,35	19,8	1,2	0,3	182,5	675,9	1,6	12,3	7,9
PUAg (2,70)	2,70	19,3	1,7	1,1	206,4	191,1	1,8	12,3	6,7
PUAg (4,05)	4,05	18,6	2,4	0,2	97,5	464,0	1,6	12,2	7,5
PUAg (5,40)	5,40	17,5	3,5	1,0	138,9	143,2	1,5	11,3	7,7
PUAg (6,75)	6,75	16,7	4,3	1,1	205,5	181,8	1,7	11,9	7,1
PUAg (16,65)	16,65	14,3	6,7	38,0	96,9	2,5	2,0	11,7	5,8
PU	0,00	0,0	0,0	23,2	56,7	2,4	2,2	2,7	1,2
PUAg (6,75) após a extração	6,75	0,0	4,3	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	3,5	1,2

Tabela 15. Efeito do conteúdo de Ag^+ em membranas de PU na permeabilidade e na sorção de propano e propeno.

Os gráficos apresentados nas Figuras 47, 48 e 49 mostram, respectivamente, a variação da permeabilidade do propeno, dos coeficientes de solubilidade do propeno e propano e a seletividade de sorção em função da concentração de íons prata na membrana.

Nas Figuras 47 e 48 observa-se que a permeabilidade e coeficiente de solubilidade do propeno apresentam uma tendência de aumento com a concentração de íons prata. Por outro lado, há uma redução na solubilidade do propano com o aumento desta concentração. Estes resultados evidenciam o transporte facilitado e o aumento da afinidade com a olefina promovido pela presença dos íons prata. O aumento da seletividade de sorção, Figura 49, indica que a interação dos íons prata com o propeno é seletiva, aumenta gradativamente e tende a um valor limite em torno de 8,0.

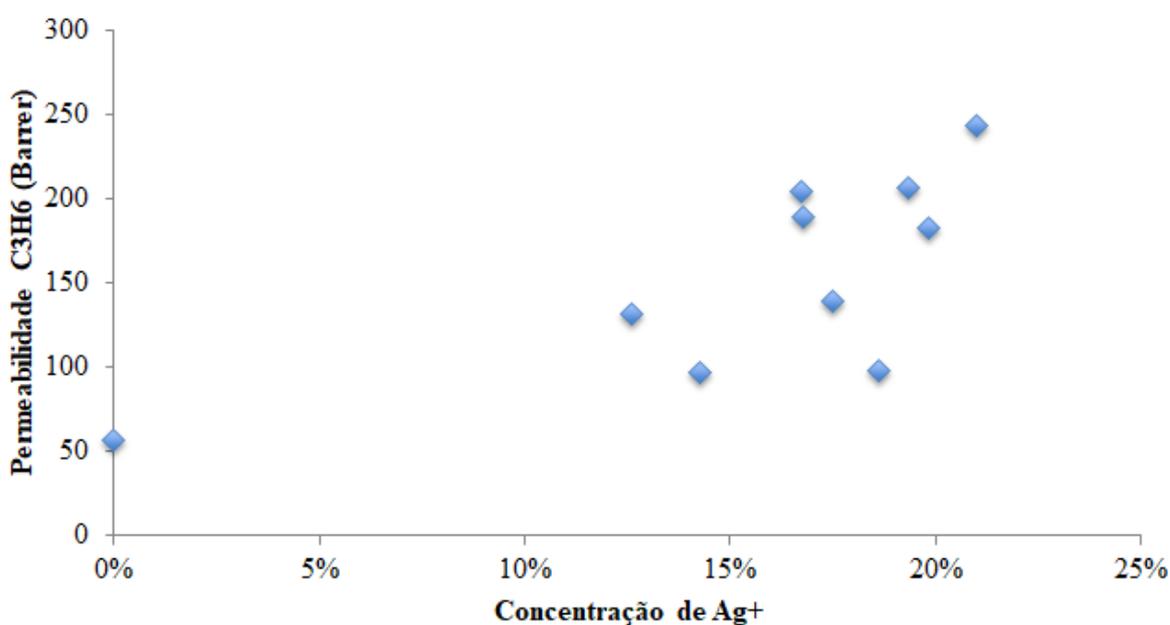


Figura 47. Permeabilidade de propeno em função de íons prata presentes na membrana. O ponto em 0% de Ag⁺ refere-se ao PU puro.

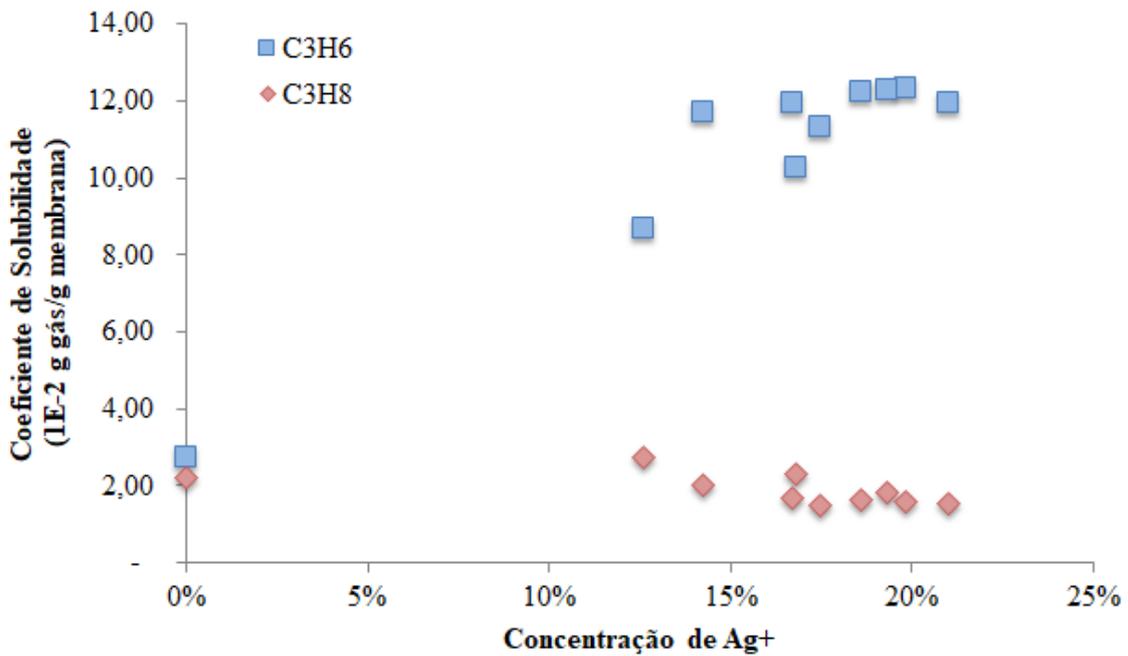


Figura 48. Influência da concentração de íons prata na sorção de propano e propeno em membranas de PU. O ponto em 0% de Ag⁺ refere-se ao PU puro.

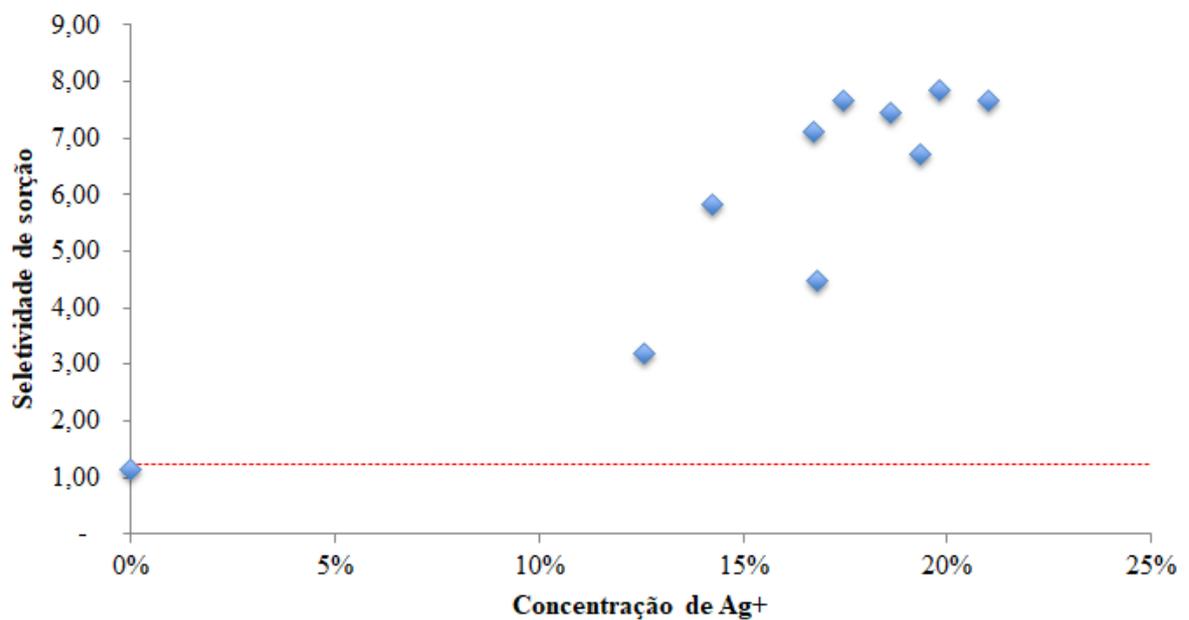


Figura 49. Seletividade de sorção em função da concentração de íons prata presentes na membrana. A linha pontilhada refere-se aos dados relativos ao PU puro e o ponto em 0% de Ag⁺ refere-se a membrana com AgNPs após a extração do triflato de prata.

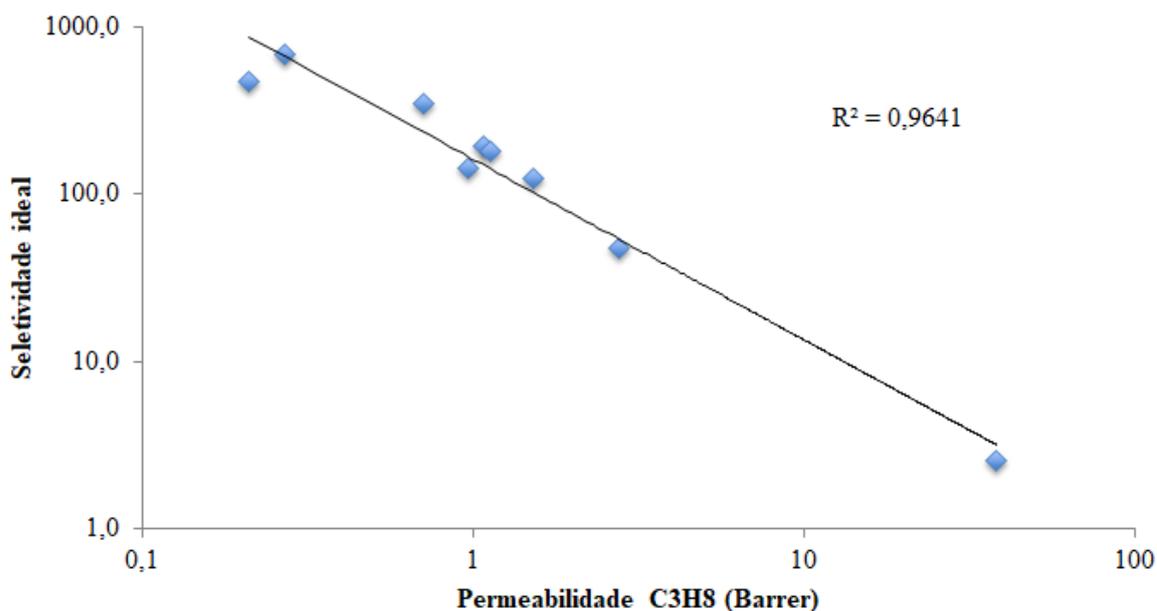


Figura 50. Correlação entre seletividade ideal e a permeabilidade do propano em membranas de PU.

Não houve uma relação clara entre a seletividade ideal observada na permeação dos gases com a concentração de íons pratas na membrana. Entretanto, a Figura 50 apresenta a seletividade ideal em função da permeabilidade do propano, indicando uma forte correlação entre estes parâmetros. Este comportamento não foi observado com a permeabilidade do propeno e mostra que a permeabilidade do propano é o fator determinante no cálculo da seletividade ideal.

Por fim, a comparação dos resultados de seletividade de sorção (Tabela 15) da membrana de PUAg⁺ 40% (contendo 16,8% de íons prata) não irradiada, com a membrana de PUAg (6,75) (contendo 16,7% de íons prata) irradiada por UV indicam valores de 4,48 e 7,11, respectivamente, o que sugere que a presença de AgNPs pode estar contribuindo para o aumento da seletividade.

4.5.1. Testes de Permeação de Longa Duração

Com o objetivo de estudar a influência das nanopartículas de prata na estabilidade das membranas foram realizados testes de permeação de longa duração. O primeiro teste foi feito com a membrana contendo apenas o sal de prata, PUAg⁺ 50% (m/m). No primeiro dia, foram realizadas corridas de permeação com o propano, seguido do propeno; e então, a membrana foi deixada dentro da célula de permeação por 5 dias em

atmosfera de propano. No sexto dia, foram realizadas novamente corridas de permeação de propano, seguida de propeno, e os resultados podem ser vistos na Tabela 16.

PUAg⁺ 50%	Espessura (μm)	P C₃H₈ (Barrer)	P C₃H₆ (Barrer)	Seletividade
1º dia	73,2	0,7 \pm 0,3	243,1 \pm 16,3	342,4
6º dia	73,2	6,4 \pm 0,4	237,2 \pm 15,9	37,0

Tabela 16. Permeabilidade e seletividade ideal da membrana de PUAg⁺ 50% mantida em atmosfera de propano durante 5 dias.

Observa-se que houve uma queda brusca na seletividade da membrana, de cerca de 10 vezes, devido ao aumento da permeabilidade ao propano. Quando a célula de permeação foi aberta a membrana que era transparente havia adquirido um aspecto amarronzado como pode ser visto na Figura 51.

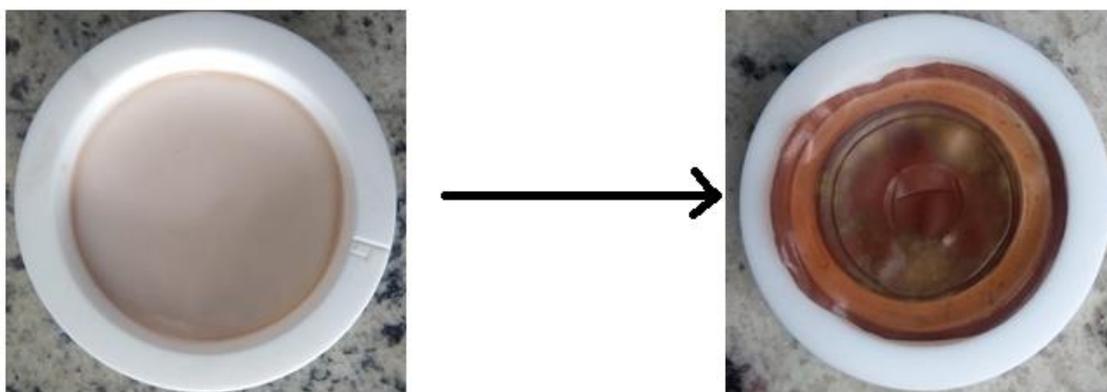


Figura 51. Mudança na colocaração da membrana de PUAg⁺ 50% após 6 dias de permeação.

A caracterização por espectrofotometria no UV-Vis da membrana de PUAg⁺ após 6 dias em atmosfera de propano, Figura 52, revelaram o surgimento de uma banda de absorção em 453,5 nm, apontando a formação de nanopartículas relativamente maiores do que aquelas obtidas durante o processo de redução controlada por irradiação UV. O espectro de UV-Vis ainda mostra um pico bastante alargado o que sugere uma distribuição de tamanho de partículas não homogêneo. Durante a redução não controlada, os cátions de prata substraem elétrons dos grupos mais eletronegativos do polímero, favorecendo a cisão das cadeias poliméricas, aumentando a mobilidade segmental e ocasionando a perda da seletividade da membrana. Este resultado corrobora com as

conclusões de DUARTE (2003) e mostra que membranas contendo sais de prata são instáveis para o uso prolongado.

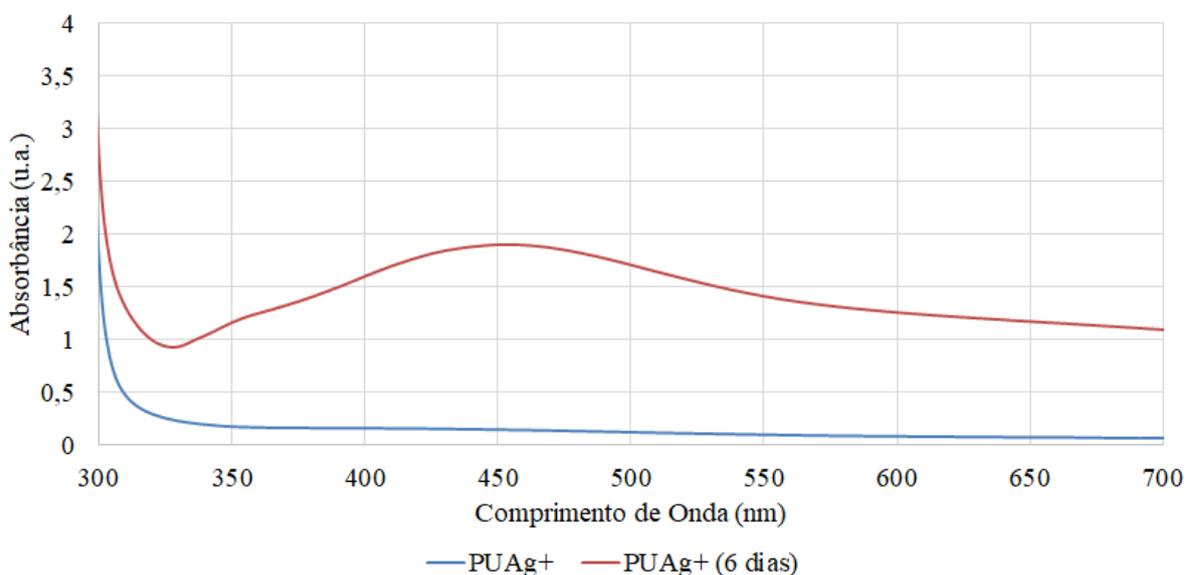


Figura 52. Efeito do tempo sobre o espectro de UV-Vis da membrana de PUAg⁺.

Uma outra membrana de PUAg⁺ 50% (m/m) foi preparada, porém foi mantida em atmosfera de propeno durante 5 dias. Os resultados do teste de permeação do primeiro e do sexto dia são mostrados na Tabela 17.

PUAg⁺ 50%	Espessura (μm)	P C₃H₈ (Barrer)	P C₃H₆ (Barrer)	Seletividade
1º dia	43,4	0,9 ± 0,3	198,4 ± 13,3	216,4
6º dia	43,4	0,5 ± 0,2	49,0 ± 3,3	101,0

Tabela 17. Permeabilidade e seletividade ideal da membrana de PUAg⁺ 50% mantida em atmosfera de propeno durante 5 dias.

Neste teste não foram observadas mudanças intensas no aspecto da membrana, o que indica que o PU, provavelmente, manteve sua integridade mecânica e química. Entretanto, a membrana mantida em atmosfera de propeno teve sua permeabilidade à parafina constante. Isso pode ser explicado devido à complexação do íon Ag⁺ com a olefina, assim, os íons Ag⁺ não interagem tão fortemente com os grupos eletrofílicos do PU que se mantém estável. Enquanto em atmosfera de propano o metal acaba interagindo mais fortemente com a matriz polimérica causando alterações em sua estrutura. Em contrapartida, a permeabilidade da membrana ao propeno caiu cerca de 75%. CAMPOS

(2018) encontrou resultados semelhantes para membranas de WPUU/AgBF₄ em testes de permeação com o par propano/propeno. A queda no fluxo de olefina é justificada pela perda de umidade (solvente e água, este último devido a alta higroscopicidade do triflato de prata) presente na membrana devido à passagem do gás. Assim, a medida que a umidade vai sendo perdida pela membrana, a interação do Ag⁺ com os grupos nucleofílicos do PU pode ser afetada pela maior interação com o ânion triflato, diminuindo também a contribuição do transporte facilitado na permeabilidade da membrana.

Poderia ser alegado que a formação de nanopartículas de prata também poderia explicar a queda na permeabilidade do propeno, uma vez que a sequência de sítios ativos para que o “mecanismo em saltos” ocorresse seria quebrada.

A membrana de PUAg (6,75) foi escolhida para avaliar os efeitos das AgNPs nas propriedades de transporte em testes de longa duração, pois ela apresentou as maiores conversões de Ag⁺ em NPs, sem comprometimento das propriedades do PU. Os testes foram realizados durante 10 dias, iniciando-se a permeação com o propano, e mantendo a membrana na célula de permeação em atmosfera de propeno entre as medidas. As mudanças nas permeabilidades dos gases e da seletividade das membranas são mostradas na Figura 53.

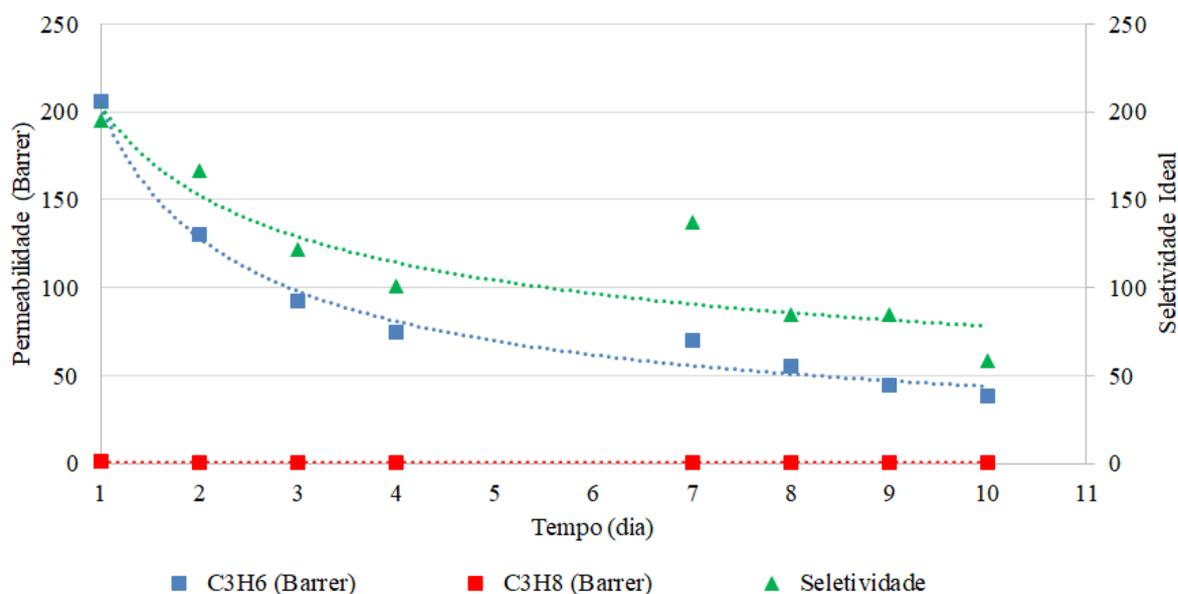


Figura 53. Efeito do tempo na permeabilidade e na seletividade da membrana de PUAg (6,75).

Destaca-se a permeabilidade do propano, que se manteve constante ao longo dos 10 dias de permeação. A permeabilidade do propeno apresentou redução gradativa neste

período. Os resultados foram muito semelhantes ao encontrado para a membrana contendo apenas o sal de prata. Assim, estes resultados corroboram com a hipótese de que a interação da olefina com o Ag^+ reduz alterações químicas e físicas na matriz polimérica.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos nesta investigação permitiram uma melhor compreensão sobre a síntese de nanopartículas de prata por irradiação UV em solução polimérica de PU e sobre os fatores que regulam o mecanismo de transporte de propeno e propano .

Membranas densas contendo AgNPs sintetizadas a partir de soluções de poliuretana contendo triflato de prata (AgCF_3SO_3) previamente irradiadas por UV foram preparadas com êxito a partir do método de evaporação controlada do solvente.

Foi desenvolvido um método para atestar a presença e quantificar as nanopartículas de prata a partir de análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis. Maiores doses de radiação, na faixa de 0 a 6,75 MJ/m², das soluções permitiram obter maiores conversões de Ag^+ presentes no sal em nanopartículas de prata. A eficiência da conversão é limitada pela degradação que ocorre no polímero em doses mais elevadas, como na membrana submetida a 16,65 MJ/m². Neste trabalho, a maior conversão alcançada sem que houvesse a degradação do polímero foi de 20,4%, e que corresponde a membranas contendo 40% m/m de Ag^+ .

A caracterização por DMA indicou que a presença do AgCF_3SO_3 na matriz polimérica de PU aumentou consideravelmente a temperatura de transição vítrea do material de -22,8 para 18,4°C, atestando a redução da mobilidade segmental pela interação do íons com grupos funcionais do polímero.

As fotomicrografias obtidas por MEV revelaram que as nanopartículas obtidas apresentaram um tamanho médio inferior a 20 nm e que estavam bem dispersas ao longo da seção transversal das membranas. A análise elementar por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) confirmou a presença de prata e ânions triflato na superfície das membranas de PUAg.

As medidas de coeficientes de permeabilidade e de sorção permitiram analisar o efeito da presença de sal de prata e de nanopartículas no desempenho das mesmas visando a separação da mistura propeno/propano. A interação dos íons Ag^+ com o propeno mostra que sua solubilidade no polímero aumentou cerca de 4 vezes para as membranas de PUAg quando comparadas com membranas de PU puro. A presença de AgNPs também dá indícios de contribuição para a sorção preferencial do propeno na medida que membranas contendo menos sal e que foram irradiadas (PUAg (6,75) tem seletividade de sorção (7,11) maior que aquelas com mais sal (PUAg⁺ 40%) e não foram irradiadas (4,48).

Na avaliação do potencial de separação da mistura propano/propeno, os testes de permeação de componentes puros mostram que tanto a permeabilidade do propeno quanto a seletividade ideal são favorecidas com a presença de Ag^+ e AgNPs. Obteve-se valores de seletividade de até 675 para as membranas PUAg, enquanto o poliuretano exibe um valor de 2,5. Os resultados foram interpretados em termos da combinação de dois fatores: o transporte facilitado do propeno pela prata, e a redução da mobilidade segmental do polímero que reduz drasticamente a permeabilidade do propano. Porém, a presença de nanopartículas parece reduzir o número de sítios ativos para o salto difusional dada a flutuação na permeabilidade do propeno entre 243 e 97 Barrer.

Testes de permeação mais prolongados, de aproximadamente, 6 dias com membranas de PUAg⁺ revelaram que, quando em atmosfera de propeno, as propriedades de transporte são mantidas por mais tempo, quando comparado com testes em atmosfera de propano, o que foi atribuído à complexação do íon Ag^+ com a olefina, tendo o efeito de um “agente protetor”, diminuindo a interação da prata com a matriz polimérica e impedindo sua degradação. Testes com a membrana de PUAg (6,75) pelo período de 10 dias em atmosfera de propeno apresentaram comportamento semelhante.

Ainda não é possível afirmar categoricamente que efeito tem a proporção Ag^+/Ag^0 sobre o transporte facilitado nas membranas. Maiores doses de UV danificam o polímero, rompendo as cadeias poliméricas e aumentando a permeabilidade de ambos os gases, conforme os resultados para a membrana de PUAg com dose de 16,65 MJ/m² revelaram.

5.2. Sugestões para Trabalho Futuros

O desenvolvimento de membranas de transporte facilitado contendo nanopartículas de prata ainda tem várias fronteiras a serem exploradas. Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Estudar maneiras de aumentar a conversão de Ag^+ em AgNPs, através de métodos de redução química, varrendo todos os valores de conversão até 100% e verificar como isso afeta a estrutura da membranas e suas propriedades de transporte aos gases propano e propeno.
- Obter uma melhor caracterização do tamanho médio das nanopartículas em função da conversão obtida com técnicas como o MET, por exemplo, e como isso afeta a interação com o propeno, podendo assim prevenir possíveis efeitos de plastificação nas membranas.
- Realizar testes de longa duração em diferentes condições de temperatura e pressão, além de testes com a mistura propeno/propano a fim de avaliar as propriedades de transporte das membranas em condições de maiores conversões do íon Ag^+ em AgNPs.
- O preparo de membranas poliméricas ultrafinas é uma etapa essencial na obtenção de membranas multi-camadas. Assim, um estudo minucioso nas diversas técnicas citadas no Apêndice A se mostra necessário.
- A formação de nanopartículas de prata por *sputtering* é muito promissora e um estudo mais detalhado em aspectos como tamanho e distribuição de nanopartículas em função das condições do metalizador, bem como técnicas para quantificação são necessárias para o preparo de membranas de transporte facilitado.

Referências Bibliográficas

- ABOU EL-NOUR, K. M. M. et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010.
- ASANITHI, P.; CHAIYAKUN, S.; LIMSUWAN, P. Growth of silver nanoparticles by DC magnetron sputtering. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 23
- BARRER, R. M. Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part 111. Comparison between Ethyl Cellulose and Rubber. **Journal of Polymer Science**, v. XXVII, p. 177–197, 1958.
- BERENS, A. R. The solubility of vinyl chloride in poly(vinyl chloride). **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 47, n. 1, p. 97–110, 1975.
- CAMPOS, A. C. C. **Síntese e caracterização de filmes de nanopartículas de prata dispersas em poli(uretano-ureia) para separação de gases petroquímicos**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2013.
- CAMPOS, A. C. C. et al. A Perspective of Solutions for Membrane Instabilities in Olefin/Paraffin Separations: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2018.
- CAMPOS, A. C. C. **Membranas compósitas de poli(uretano-ureia) com sistemas de AgNP/ativador e AgBF₄/BMImBF₄ para separação de olefinas/parafinas leves**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro/ Universidad de Cantabria, 2018.
- CHAE, I. S. et al. Surface energy-level tuning of silver nanoparticles for facilitated olefin transport. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2982–2985, 2011.
- CHAE, I. S.; KANG, S. W.; KANG, Y. S. Olefin Separation via Charge Transfer and Dipole Formation at the Silver Nanoparticle-Tetracyanoquinoid Interface. **RSC Advances**, v. 4, n. 57, p. 30156–30161, 2014.
- CHATT, J.; DUNCANSON, L. A. Olefin Co-ordination Compounds. Part III. Infra-red

Spectra and Structure, Attempted Preparation of Acetylene Complexes. **Journal of Chemical Society**, p. 2939–2947, 1953.

CHOI, H. et al. Tetrathiafulvalene as an electron acceptor for positive charge induction on the surface of silver nanoparticles for facilitated olefin transport. **Chemical Communications**, v. 50, n. 24, p. 3194–3196, 2014.

CÍRKVA, V.; HÁJEK, M. Microwave photochemistry. Photoinitiated radical addition of tetrahydrofuran to perfluorohexylethene under microwave irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 123, n. 1–3, p. 21–23, 1999.

COHEN, M. H.; TURNBULL, D. Molecular Transport in Liquids and Glasses. **The Journal of Chemical Physics**, v. 31, n. 5, p. 1164–1169, 1959.

CUSSLER, E. L.; ARIS, R.; BHOWN, A. On the limits of facilitated diffusion. **Journal of Membrane Science**, v. 43, n. 2–3, p. 149–164, 1989.

CZICHOS, H.; SAITO, T.; SMITH, L. **Springer Handbook of Metrology and Testing**. [s.l.: s.n.].

DAI, Z.; ANSALONI, L.; DENG, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. **Green Energy and Environment**, v. 1, n. 2, p. 102–128, 2016.

DEWAR, M. J. S. A Review of the π -Complex Theory. **Bulletin de la Société Chimique**, v. 18, p. C71-9, 1951.

DUARTE, L. T. **Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno**. [s.l.] COPPE/UFRJ, 2003.

DUBAS, S. T.; PIMPAN, V. Green synthesis of silver nanoparticles for ammonia sensing. **Talanta**, v. 76, n. 1, p. 29–33, 2008.

ELDRIDGE, R. B. Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 10, p. 2208–2212, 1993.

ERIKSEN, O. I.; AKSNES, E.; DAHL, I. M. Facilitated transport of ethene through Nafion membranes. Part II. Glycerine treated, water swollen membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 85, n. 1, p. 99–106, 1993.

- FAIZ, R.; LI, K. Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation. **Desalination**, v. 287, p. 82–97, 2012a.
- FAIZ, R.; LI, K. Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques. **Chemical Engineering Science**, v. 73, p. 261–284, 2012b.
- FERREIRA, J. et al. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada e Aplicação em Biossensores e Células Solares. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 1, p. 51–61, 1942.
- FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Ithaca, NY: [s.n.].
- FRANK, A. J. et al. Synthesis of silver nanoprisms with variable size and investigation of their optical properties: A first-year undergraduate experiment exploring plasmonic nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, v. 87, n. 10, p. 1098–1101, 2010.
- GALLAGHER. **UV Stability of Polyurethanes**, 2017.
- GHOSAL, K.; FREEMAN, B. D. Gas Separations Using Polymer Membranes: An Overview. **Polymer for Advanced Technologies**, v. 5, p. 673–697, 1994.
- GONDALIYA, N. et al. Structural and Conductivity Studies of Poly(Ethylene Oxide) – Silver Triflate Polymer Electrolyte System. **Materials Sciences and Applications**, v. 02, n. 11, p. 1639–1643, 2011.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: [s.n.].
- HONG, G. H. et al. Highly Permeable Poly(ethylene oxide) with Silver Nanoparticles for Facilitated Olefin Transport. **RSC Advances**, v. 4, n. 10, p. 4905–4908, 2014.
- HUN PARK, H. et al. Effect of nonionic n-octyl β -D-glucopyranoside surfactant on the stability improvement of silver polymer electrolyte membranes for olefin/paraffin separation. **Journal of Membrane Science**, v. 217, n. 1–2, p. 285–293, 2003.
- IRAVANI, S.; KORBEBKANDI, H.; ZOLFAGHARI, B. Synthesis of silver nanoparticles : chemical , physical and biological methods Synthesis of silver NPs.

Research in Pharmaceutical Sciences, v. 9, n. 6, p. 385–406, 2013.

JEON, H.; CHO, Y.; KANG, S. W. Structural Effect of Ionic Liquid on Long-Term Stability in Poly(ethylene oxide)/Ag Ions/Ag Nanoparticles Composite for Olefin Separation. **Macromolecular Research**, p. 2–6, 2019.

JOSE, B. et al. Effect of phthalates on the stability and performance of AgBF₄-PVP membranes for olefin/paraffin separation. **Chemical communications**, v. 20, p. 2046–2047, 2001.

KANG, S. W. et al. Highly stabilized silver polymer electrolytes and their application to facilitated olefin transport membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 236, n. 1–2, p. 163–169, 2004a.

KANG, S. W. et al. Complexation of phthalate oxygens in poly(ethylene phthalate) with silver ions and its effect on the formation of silver nanoparticles. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 18, p. 3344–3350, 2004b.

KANG, S. W. et al. Effect of amino acids in polymer/silver salt complex membranes on facilitated olefin transport. **Journal of Membrane Science**, v. 248, n. 1–2, p. 201–206, 2005.

KANG, S. W. et al. Effect of the polarity of silver nanoparticles induced by ionic liquids on facilitated transport for the separation of propylene/propane mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 2, p. 281–285, 2008.

KANG, S. W. et al. Suppression of silver ion reduction by Al(NO₃)₃ complex and its application to highly stabilized olefin transport membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 445, n. 3, p. 156–159, 2013.

KANG, S. W.; KANG, Y. S. Silver nanoparticles stabilized by crosslinked poly(vinyl pyrrolidone) and its application for facilitated olefin transport. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 1, p. 83–86, 2011.

KANG, Y. S. et al. **Facilitated Transport Separation Membranes using Solid State Polymer Electrolytes**, 2001.

KANG, Y. S. et al. Interaction with olefins of the partially polarized surface of silver nanoparticles activated by p-benzoquinone and its implications for facilitated olefin

- transport. **Advanced Materials**, v. 19, n. 3, p. 475–479, 2007.
- KHANNA, P. K. et al. Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, n. 1, p. 214–219, 2005.
- KIM, J. H. et al. Facilitated transport of ethylene across polymer membranes containing silver salt: Effect of HBF₄ on the photoreduction of silver ions. **Journal of Membrane Science**, v. 212, n. 1–2, p. 283–288, 2003.
- KIM, J. H. et al. Unusual separation property of propylene/propane mixtures through polymer/silver complex membranes containing mixed salts. **Journal of Membrane Science**, v. 248, n. 1–2, p. 171–176, 2005.
- KIM, J. H. et al. The structural transitions of π -complexes of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) block copolymers with silver salts and their relation to facilitated olefin transport. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 369–376, 2006a.
- KIM, J. H. et al. Effect of the Polymer Matrix on the Formation of Silver Nanoparticles in Polymer–Silver Salt Complex Membranes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, v. 44, p. 1168–1178, 2006b.
- KIM, M.; KANG, S. W. Comparison of Functional Groups in Polymer/Ag Nanoparticles/Electron Acceptor Composite Membranes for Olefin/Paraffin Separation. **Polymer Composites**, p. 1–5, 2018.
- KOROS, W. J.; CHERN, R. T. **Handbook of Separation Process Technology**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- KUNKEL, K. **2016 Market Forecast: Dodging Market Strikes**. Disponível em: <<http://www.valvemagazine.com/magazine/sections/features/7130-2016-market-forecast-dodging-market-strikes.html>>. Acesso em: 4 abr. 2019.
- LEDWITH, D. M.; WHELAN, A. M.; KELLY, J. M. A rapid, straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 23, p. 2459–2464, 2007.
- LEE, S.; KIM, T. Y.; KANG, Y. S. Trifunctional Monomolecular Medium for Silver Nanoparticle Preparation Preserving Olefin Carrier Activity for Facilitated Olefin Transport Membrane. **Macromolecular Research**, v. 26, n. 5, p. 399–402, 2018.

- MOCK, J. J. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6755–6759, 2002.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 1996.
- MUN, S. H. et al. Enhanced olefin carrier activity of clean surface silver nanoparticles for facilitated transport membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 332, n. 1–2, p. 1–5, 2009.
- NOBLE, R. D. Facilitated transport membranes mechanism in fixed site carrier. v. 60, p. 297–306, 1991.
- OHRING, M. **The Material Science of Thin Films**. [s.l.] Academic Press, 1992.
- OLIVER H. L. et al. Facilitated transport in ion-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 6, p. 339–343, 1980.
- PARK, Y. S.; KANG, S. W. Role of ionic liquids in enhancing the performance of the polymer/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃ complex for separation of propylene/propane mixture. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 973–977, 2016.
- PAUL, D. et al. Antimicrobial, Mechanical and Thermal Studies of Silver Particle-Loaded Polyurethane. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 4, n. 4, p. 358–375, 2013.
- PENG, H.; YANG, A.; XIONG, J. Green, microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using bamboo hemicelluloses and glucose in an aqueous medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 348–355, 2013.
- PINNAU, I.; TOY, L. G. Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation. **Journal of Membrane Science**, v. 184, n. 1, p. 39–48, 2001.
- POLLO, L. D. **Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano**. [s.l.] COPPE/UFRJ, 2008.
- RAMANI, B. **Feedstock Challenges and Innovative Routes to Feedstock** 6th Indian Oil Petrochemical Conclave, 2017. Disponível em:

<<http://www.petrochemconclave.com/presentation/2017/Mr.BRamani.pdf>>

REZENDE, C. G. F. **Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartículas de Prata**. [s.l.] COPPE/UFRJ, 2016.

REZENDE, C. G. F.; BORGES, C. P.; HABERT, A. C. Sorption of propylene and propane in polyurethane membranes containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016.

ROSU, D.; ROSU, L.; CASCAVAL, C. N. IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 4, p. 591–596, 2009.

SANTOS, H. W. L. DOS. **Síntese De Nanopartículas Metálicas Por Deposição Física De Vapor Em Líquidos Iônicos E Óleos Vegetais**. [s.l.] UFRGS, 2012.

SMITHA, S. L. et al. Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 1, p. 186–190, 2008.

STEIGELMANN, E. F.; HUGHES, R. D. **Process for Separation of Unsaturated Hydrocarbons** United States Patent, 1973.

SUTHANTHIRARAJ, S. A.; KUMAR, R.; PAUL, B. J. FT-IR spectroscopic investigation of ionic interactions in PPG 4000: AgCF₃SO₃ polymer electrolyte. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 5, p. 2012–2015, 2009.

THURY, P. O. **Separação da Mistura Propano/Propeno por Permeação através de Membranas de Polietileno**. [s.l.] COPPE/UFRJ, 1970.

WANG, Y. et al. Impact of ionic liquids on silver thermoplastic polyurethane composite membranes for propane/propylene separation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

WANG, Y.; REN, J.; DENG, M. Ultrathin solid polymer electrolyte PEI/Pebax2533/AgBF₄ composite membrane for propylene/propane separation. **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 1, p. 46–52, 2011.

WEN, T. C.; LUO, S. S.; YANG, C. H. Ionic conductivity of polymer electrolytes

derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethanes. **Polymer**, v. 41, n. 18, p. 6755–6764, 2000.

XU, G. NIAN et al. Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, n. 1–3, p. 222–226, 2008.

YANG, X.; LU, Y. Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization. **Materials Letters**, v. 59, n. 19–20, p. 2484–2487, 2005.

YOON, Y.; WON, J.; KANG, Y. S. Polymer Electrolyte Membranes Containing Silver Ion for Facilitated Olefin Transport. **Macromolecules**, v. 33, n. 9, p. 3185–3186, 2000.

ZARCA, R. et al. Comprehensive study on PVDF-HFP/BMImBF₄/AgBF₄ membranes for propylene purification. **Journal of Membrane Science**, v. 572, n. September 2018, p. 255–261, 2019.

Apêndice A – Preparo de Membranas de Transporte Facilitado Contendo Nanopartículas de Prata Sintetizadas por *Sputtering*

Síntese de Nanopartículas de Prata por *Sputtering*

Métodos físicos apresentam a vantagem da ausência de contaminação no preparo do filme fino e maior uniformidade na distribuição de NPs quando comparados aos métodos químicos. Dentre os métodos físicos a técnica de maior destaque é o *sputtering*. O *sputtering* é uma técnica de deposição de filme fino sobre uma superfície por um processo conhecido como PVD (*physical vapour deposition*), representado na Figura 54. Nesta técnica uma câmara a vácuo é utilizada na qual um cátodo e um ânodo estão inseridos. O cátodo é o alvo, o material o qual se quer depositar, enquanto o ânodo é o substrato, sobre o qual fica o material que se quer fazer a deposição sobre. Todo o ar da câmara é evacuado utilizando-se uma bomba de vácuo e em seguida um gás de processo (por exemplo, Argônio) é inserido. Este gás irá sofrer um processo de ionização, adquirindo carga positiva, e será acelerado, por atração elétrica, na direção do alvo; esta colisão arranca átomos do alvo gerando assim uma “névoa atômica” dentro da câmara. Este vapor, então, será direcionado para a superfície do substrato onde será condensado, formando, assim, o filme fino (SANTOS, 2012).

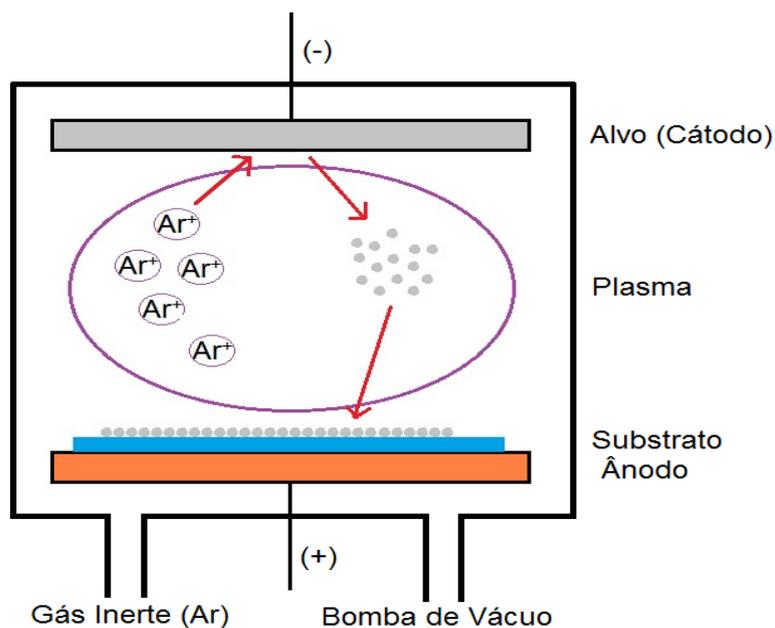


Figura 54. Representação de um processo de PVD por *sputtering*.

Em função do método utilizado para acelerar os íons e espécies envolvidas, pode-se diferenciar quatro categorias de *sputtering*:

- (a) DC *sputtering*, ou *sputtering* de corrente contínua;
- (b) RF *sputtering*, ou *sputtering* de radio frequência, desenvolvido para a deposição de filmes finos de materiais isolantes como a sílica;
- (c) Magnetron *sputtering*, em que, além do campo elétrico aplicado, tem-se um campo magnético aumentando o tempo de residência do elétron no plasma, sendo muito utilizado em aplicações comerciais de *sputtering* devido às altas taxas de deposição obtidas;
- (d) *Sputtering* reativo, em que filmes de óxidos (Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_5), nitretos (TaN , TiN , AlN , Si_3Ni_4), carbetos (TiC , WC , SiC), sulfetos (CdS , CS , ZnS) e combinações são depositadas a partir do *sputtering* de alvos metálicos na presença de gás reativo como oxigênio, nitrogênio, amônia, metano, propano ou H_2S , devido à maior facilidade de preparo de alvos metálicos de alta pureza (OHRING, 1992).

ASANITHI e colaboradores (2012) destacam o uso da técnica de *sputtering* para o crescimento de nanopartículas de prata em superfícies não aquecidas (wafers de silício) investigando como a distância substrato-alvo, corrente e tempo de deposição influenciam o tamanho e forma das NPs. O primeiro teste foi feito mantendo-se a corrente e o tempo de deposição constantes (50 mA e 1s, respectivamente) e variando-se a distância substrato-alvo (10, 15 e 20 cm); foi verificado que quanto maior a distância, menor é o tamanho e mais esféricas são as NPs de prata. O segundo teste foi realizado mantendo-se distância e tempo de deposição constantes (20 cm e 2s, respectivamente) e variando-se a corrente (100 e 150 mA); foi verificado que quanto maior a corrente aplicada maior o tamanho das NPs. Além destes, o tamanho e distribuição de NPs podem ser controladas através do tempo de deposição, a tensão aplicada entre terminais elétricos (logo influenciando a energia cinética de colisão do Ar^+ e o alvo), a concentração de Argônio dentro da câmara, etc.

Como as interações entre as nanopartículas de prata e o propeno ocorrem na superfície deve-se buscar NPs com grandes áreas específicas e, portanto, diâmetros cada vez menores. O *sputtering* pode ser utilizado com esta finalidade uma vez que, com esta técnica, é possível obter NPs muito pequenas e com uma boa dispersão, com excelente reprodutibilidade. MUN e colaboradores (2009) reportaram a síntese de AgNPs via *sputtering* como agentes transportadores em membranas de transporte facilitado para a separação propano/propeno. Em sua metodologia, AgNPs foram depositadas sobre

crístais de açúcar e em seguida solubilizados em líquido iônico, o qual serviu como agente dispersante e agente polarizante. As NPs obtidas tinham um tamanho médio de 5,1 nm e foram responsáveis pelo aumento considerável de seletividade e permeabilidade da membrana como pode ser visto da Tabela 18:

Membrana (Razão Mássica)	Seletividade da Mistura	Permeância da Mistura (GPU)
Ag- Açúcar/ BMIM ⁺ BF ₄ ⁻ (0/1)	0,9	0,5
Ag- Açúcar/ BMIM ⁺ BF ₄ ⁻ (0,05/1)	12,9	3,1
Ag- Açúcar/ BMIM ⁺ BF ₄ ⁻ (0,20/1)	14,4	2,6

Tabela 18. Seletividade e permeância da mistura propeno/propano (razão molar 1:1) em membranas compostas de Ag- Açúcar/ BMIM⁺BF₄⁻ (adaptado de MUN, *et al.*, 2009).

Nesta dissertação, a proposta de explorar esta técnica teve por objetivo o preparo de membranas multi-camadas nas quais camadas de filmes poliméricos seriam intercaladas com camadas de nanopartículas de prata. A Figura 55 mostra a representação de uma membrana multi-camada.

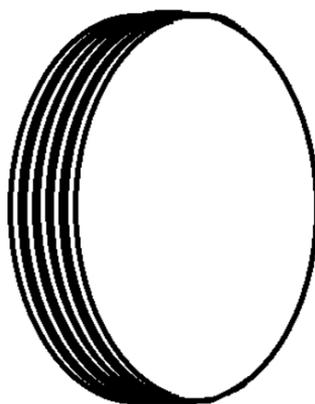


Figura 55. Representação de uma membrana multi-camada.

Esta metodologia abre um grande leque de possibilidades para a manipulação das propriedades da membrana. É possível intercalar as camadas de prata com diferentes polímeros e assim alterar a flexibilidade da membrana, a permeabilidade e seletividade de certo gás, estabilidade mecânica, etc., a exemplo de laminados que combinam propriedades de vários materiais.

Para o preparo de membranas compostas multicamadas de alto desempenho a etapa de deposição de filmes poliméricos ultrafinos e livres de defeitos é de fundamental

importância uma vez que as camadas de AgNPs devem estar o mais próxima possíveis umas das outras para que ocorra o “mecanismo de saltos” entre os sítios ativos (CUSSLER *et al.*, 1989). Dentre as principais técnicas de preparo de membranas finas destacam-se: espalhamento da solução, *dip-coating* e *spin-coating*.

A técnica de espalhamento da solução polimérica é a mais direta de todas. Nela a solução é vertida em uma placa de vidro ou um suporte poroso e então uma faca de espalhamento com espessura controlada é usada para espalhar a solução polimérica, como pode ser visto na Figura 56. Com esta técnica é possível obter filmes com espessuras variando de algumas dezenas de micrômetros até 1 μm .

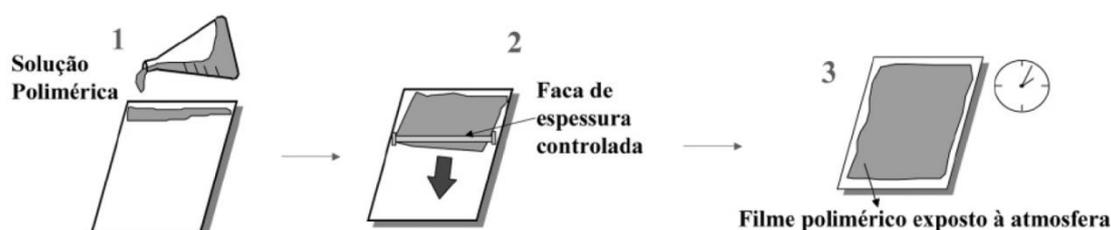


Figura 56. Representação esquemática do método de espalhamento de solução polimérica (adaptado de HABERT, *et al.*, 2006).

A técnica de *dip-coating* é uma das mais simples e mais usadas para o preparo de filmes finos. Nela a camada seletiva é depositada mergulhando o suporte poroso em uma solução polimérica e então retirada desta com velocidade controlada, como mostrado na Figura 57. Com este método é possível obter filmes com espessuras que variam de 2 até 0,05 μm . Os principais parâmetros que podem ser controlados neste processo são a concentração da solução polimérica, o tempo de imersão, a velocidade de retirada do suporte, bem como o ambiente de evaporação (por exemplo, umidade relativa e temperatura) (DAI, *et al.*, 2016).

A técnica de *spin-coating* é amplamente utilizada na micro-fabricação de filmes finos de óxidos semicondutores em transistores. Tem sido utilizada também para a preparação de filmes poliméricos finos em escala de laboratório. Nesse processo, a membrana é primeiramente fixada em um suporte horizontal, seguido pela adição de uma quantidade adequada de solução polimérica sobre o suporte. O suporte então é submetido a rotação em alta velocidade. A força centrífuga faz com que a solução se espalhe em um filme líquido fino, enquanto o solvente evapora rapidamente para produzir um filme polimérico sólido sobre o suporte, conforme esquematizado na Figura 58 (DAI, *et al.*,

2016). Os principais parâmetros que podem ser controlados neste processo são a concentração da solução polimérica, a velocidade e o tempo de rotação.

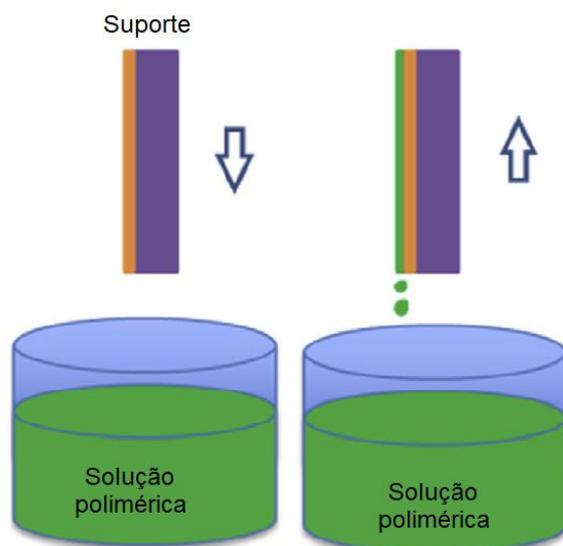


Figura 57. Representação esquemática da técnica de dip-coating (adaptado de DAI, et al., 2016).

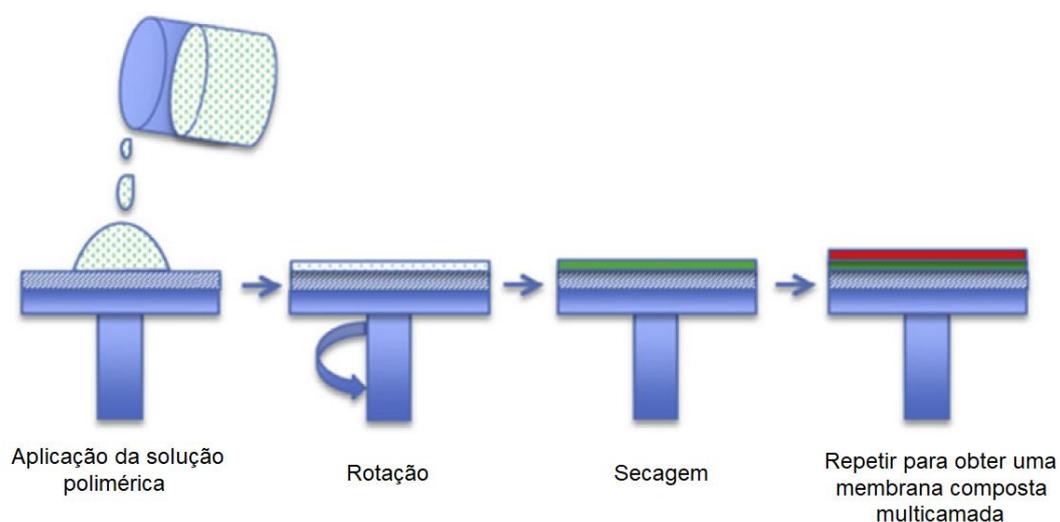


Figura 58. Representação esquemática da técnica de spin-coating (adaptado de DAI, et al., 2016)

Uma outra metodologia proposta foi a funcionalização de nanopartículas de sílica (SiNP) com o *sputtering* seguido de sua dispersão na matriz polimérica. As SiNPs não apresentam uma interação significativa com o propano e propeno e sua fácil dispersão no polímero eliminaria as diversas etapas necessárias no preparo de uma membrana multicamada.

Materiais

O polímero utilizado foi o poliuretano (PU) termoplástico comercial, Elastollan 1100®, a base de poliéter, fornecido pela BASF/Brasil.

O solvente utilizado, sem tratamento prévio, para dissolver o polímero e preparar as membranas foi o tetrahidrofurano (THF) adquirido da Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos.

Os dois suportes porosos utilizados foram membranas de Nylon adquiridas da empresa Whatman com diâmetro de poro nominais de 0,2 μ m e 0,45 μ m.

As nanopartículas de sílica com grau de pureza de 99,8%, área superficial específica de 175-225 m²/g e diâmetro de aproximadamente de 12 nm, foram adquiridas da Sigma-Aldrich e utilizadas sem qualquer tratamento.

O agente ativador utilizado para polarizar a superfície das nanopartículas de prata produzidas por *sputtering* foi o TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado sem qualquer tratamento.

O *spin coater* utilizado para o preparo das membranas ultrafinas foi o da marca Spi Supplies modelo KW-4A, o qual pode ser visto na Figura 59.



Figura 59. *Spin Coater* da Spi Supplies modelo KW-4A.

A deposição de nanopartículas de prata foi realizada com o metalizador da *Quorum Technologies* modelo *Q150R ES*, mostrado na Figura 60. Tanto a deposição sobre membranas de poliuretano quanto a sobre as SiNPs foram controladas pela corrente

elétrica e pelo tempo de operação do metalizador. O tamanho e a concentração das AgNPS dependem destes fatores.



Figura 60. Metalizador modelo Q150R ES localizado no Laboratório de Membranas e Polímeros (PAM)

Metodologia 1: Deposição de AgNPs por *sputtering* sobre membranas de PU

A técnica de preparo de membranas ultrafinas escolhida foi o *spin-coating*, utilizada com um suporte de Nylon como substrato para a deposição do filme polimérico. Embora diversas condições de velocidade, tempo de rotação e concentração da solução de PU terem sido empregadas, a formação de filme ultrafino não resultou adequada.

Devido a essas dificuldades, as membranas de PU foram sintetizadas como descrito no item 3.2. da dissertação e em concentrações menores a fim de se obter membranas mais finas. Foram preparadas soluções poliméricas de 2 e 5% (m/m) que após a evaporação do solvente, geraram membranas com espessuras médias de 10 e 45 μm , respectivamente. A membrana de PU, então, foi colocada dentro da câmara do metalizador onde foi feita a deposição das AgNPs em diferentes condições.

Metodologia 2: Funcionalização de SiNPs com AgNPs por *sputtering*

A primeira etapa nesta metodologia é a funcionalização das nanopartículas de sílica. As SiNPs eram espalhadas sobre uma placa de vidro de modo a formar uma camada extremamente fina e então colocadas dentro da câmara do metalizador onde a deposição de prata era feita, como evidenciado na Figura 61. Em seguida, as SiNPs funcionalizadas com prata (SiNP-Ag) foram adicionadas em uma solução de PU 10% (m/m). Após 15 minutos de agitação, a solução polimérica contendo a sílica funcionalizada foi vertida em uma placa de petri em TEFLON e deixada evaporar de maneira controlada até a obtenção de uma membrana densa. As etapas de preparo da membrana seguindo esta metodologia são apresentadas esquematicamente na Figura 62.



Figura 61. Funcionalização das nanopartículas de sílica com prata por *sputtering*.

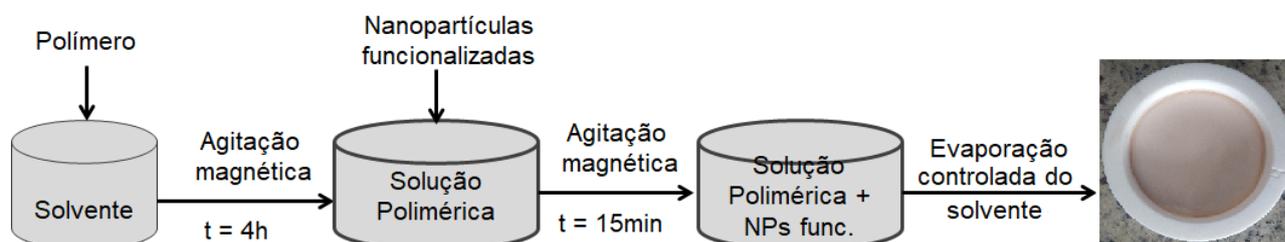


Figura 62. Esquema ilustrativo da metodologia 2 de preparo de membrana contendo AgNPs sintetizadas por *sputtering*.

Caracterização das Membranas

As membranas preparadas pela metodologia 1 foram caracterizadas pela análise de termodessorção programada (TPD) e por testes de permeação. Já as membranas sintetizadas pela metodologia 2 foram caracterizadas através da espectrofotometria no UV-Vis, como descrito no item 3.3. e os testes de desempenho realizados foram os testes de permeação e sorção.

Análise de Termodessorção Programada (TPD)

A análise de termodessorção programada foi usada para estudar a interação entre os gases, propano e propeno, e as nanopartículas de prata. Primeiramente a membrana foi cortada em pequenos pedaços e inserida em um microreator de quartzo. O microreator então é conectado ao equipamento de termodessorção o qual é equipado com um controlador de fluxo de gases Matheson 8274 e um espectrômetro de massas Balzers com quádruplo Prima QMS 200 conectado em linha.

A primeira etapa na análise de TD é a adsorção do gás no material. Esta adsorção foi feita a 0°C, com o uso de um banho de gelo, e vazão de alimentação do gás de aproximadamente de 60 mL/min durante o intervalo de 30 minutos. Em seguida, iniciou-se um fluxo de gás hélio com o objetivo de limpar a linha e também remover as moléculas de propeno adsorvidas fisicamente na membrana. Esta limpeza foi feita com uma vazão de aproximadamente 100 mL/min durante 1 hora e 60 mL/min durante mais 1 hora. Depois, iniciou-se o aquecimento do microreator, primeiramente, retirando o banho de gelo e esperando-se que este atingisse a temperatura ambiente. Após atingir o equilíbrio térmico com o ambiente tem-se início a análise de TD aquecendo a amostra a uma taxa de 10 °C/min, até a temperatura de 120°C, sendo então mantido o patamar isotérmico.

Para determinar o número de moles de gás dessorvido pela amostra foi feito um pulso de uma quantidade conhecida de gás (22,32 µmol) no microrreator vazio. A área da curva gerada será usada como base para determinar a quantidade de gás dessorvido. O cálculo do número de moles de gás dessorvido foi obtido pela integração da curva de dessorção em função do tempo.

Resultados e Discussões

Metodologia 1

Para explorar os parâmetros envolvidos na deposição de nanopartículas de prata por *sputtering*, duas condições bastante distintas foram usadas para a adição de prata sobre membranas de PU. A primeira adição de AgNPs ocorreu por 15 segundos com uma corrente de 15 mA; e a segunda ocorreu por 120 segundos com uma corrente de 50 mA. As fotografias das membranas obtidas são mostradas na Figura 63, a seguir.

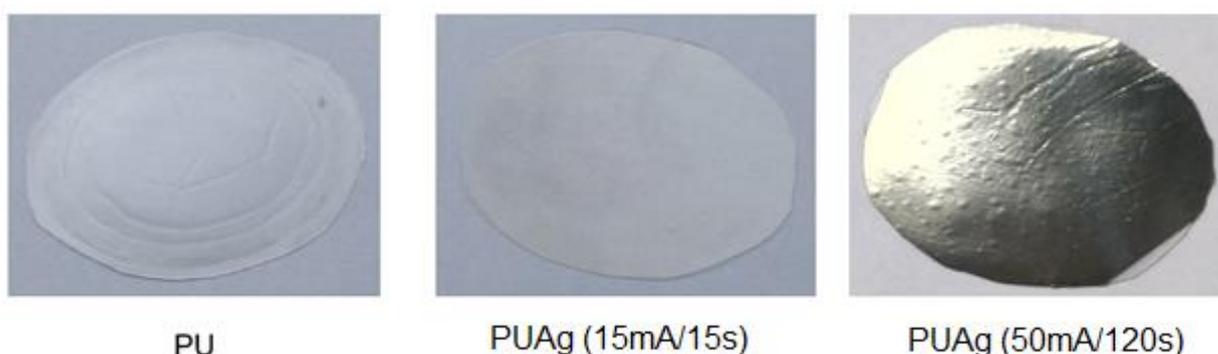


Figura 63. Membranas de PU com AgNPs adicionadas por *sputtering* em diferentes condições.

Como pode ser visto a membrana de PUAg (15mA/15s) não apresenta diferenças visíveis quando comparada com a membrana de PU, indicando que a quantidade de nanopartículas de prata adicionadas foi muito baixa. Já a membrana de PUAg (50mA/120s) mostra claramente a formação de um filme de prata, sugerindo que esta condição de deposição é extremamente alta e desnecessária para a produção de nanopartículas.

Estas constatações são refletidas nos resultados do teste de permeação mostrados na Tabela 19:

Material	P C₃H₈ (Barrer)	P C₃H₆ (Barrer)	Seletividade
PU	31	76	2,5
PUAg (15mA/15s)	30	72	2,5
PUAg (50 mA/120s)	19	20	1,0

Tabela 19. Valores de permeabilidade e seletividade com gases puros em membranas de PU e PUAg sintetizadas por *sputtering*.

Podemos ver que a membrana de PUAg (15mA/15s) tem a mesma seletividade que a membrana de PU puro, reforçando a ideia de que a quantidade de nanopartículas adicionadas não foi suficiente para se observar qualquer influência destas no transporte dos gases. Já a membrana de PUAg (50mA/120s) não apresentou qualquer tipo de seletividade, além de apresentar uma perda significativa de permeabilidade de ambos os gases, indicando o efeito barreira causado pelo filme de prata.

A fim de observar a interação entre o propeno e as nanopartículas de prata foi feito o teste de TPD em membranas de PU puro e membranas de PU recobertas via *sputtering*. Partindo dos resultados observados anteriormente, a adição de nanopartículas de prata foi feita em condição intermediária com deposição de 60 segundos com uma corrente de 30 mA, PUAg (30mA/60s).

A Figura 64 mostra a dessorção de propeno quando o banho de gelo é retirado do microrreator, ou seja, de 0°C até atingir o equilíbrio com a temperatura ambiente. É possível notar que a quantidade de propeno dessorvido na membrana com prata é cerca de 10 vezes maior quando comparada a membrana de PU puro, indicando uma maior interação devido às nanopartículas de prata. Os valores de μmol de propeno dessorvido por grama de membrana são apresentados na Tabela 20.

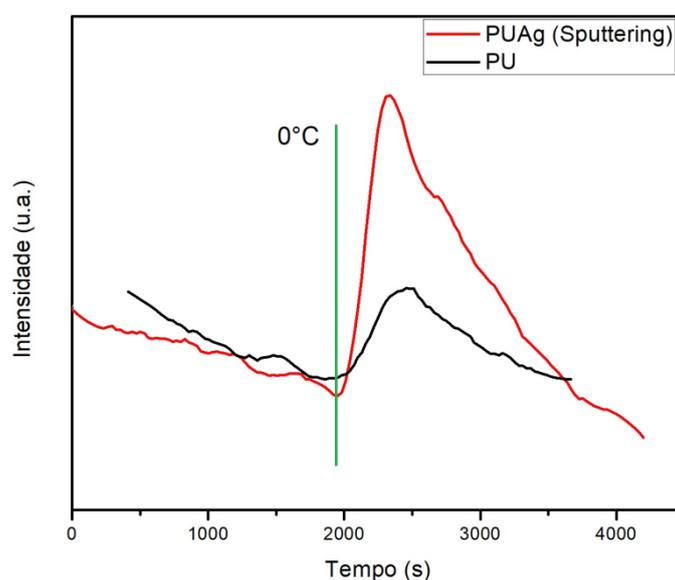


Figura 64. Termodesorção do propeno em membranas de PU e PUAg (0°C até temperatura ambiente).

Membrana	$\mu\text{mol}_{\text{propeno}} \text{ dessorvido} / \text{g}_{\text{membrana}}$
PU	0,009
PUAg (30mA/60s)	0,100

Tabela 20. Quantidade de propeno dessorvido (0°C até temperatura ambiente).

A Figura 65 mostra a termodessorção programada da temperatura ambiente até 120 °C a uma taxa de 10 °C/min. A quantidade de prata dessorvida foi praticamente a mesma em ambas as amostras, como mostrado na Tabela 21, embora a dessorção em membranas de PU puro tenha ocorrido até temperaturas mais elevadas. Isso mostra que, possivelmente, a melhor condição de operação para a separação propano/propeno utilizando as membranas sintetizadas via *sputtering* seja em temperaturas mais brandas até a ambiente.

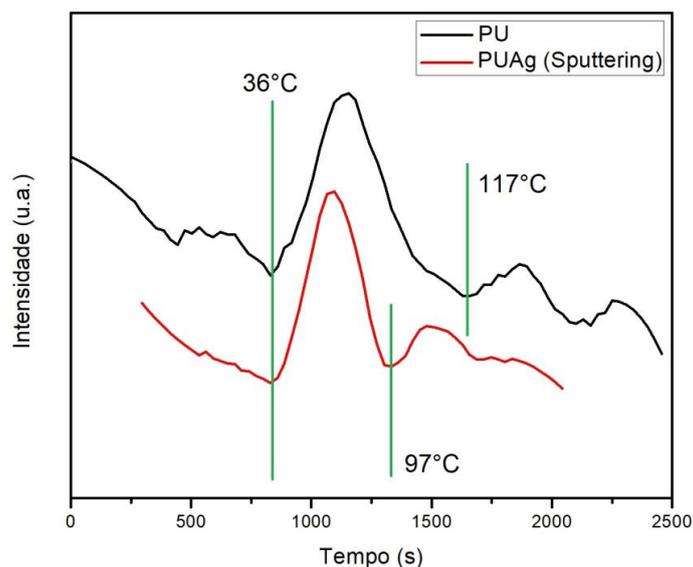


Figura 65. Termodessorção do propeno em membranas de PU e PUAg (temperatura ambiente até 120°C).

Membrana	$\mu\text{mol}_{\text{propeno}} \text{ dessorvido} / \text{g}_{\text{membrana}}$
PU	0,017
PUAg (30mA/60s)	0,019

Tabela 21. Quantidade de propeno dessorvido (temperatura ambiente até 120°C).

Apesar dos resultados promissores obtidos pela metodologia 1, a fabricação de membranas multi-camadas se mostrou um desafio bastante complexo. A primeira foi o preparo de membranas ultrafinas com espessuras próximas a 1 μm . Também, o preparo da segunda camada de polímero sobre a camada de prata se mostrou um desafio devido a

possível solubilização da primeira camada de PU e consequente perda da estrutura em camadas.

Metodologia 2

Baseando-se nos resultados anteriores, a condição escolhida para começar a funcionalização das nanopartículas de sílica foi de 30mA/60s. Após a funcionalização as NPs foram dispersas em quantidade adequada de THF para análise de espectrofotometria no UV-Vis. A presença de nanopartículas de prata funcionalizadas sobre a sílica foi comprovada pelo espectro de UV-Vis, apresentado na Figura 66, que indicou uma banda de absorção em 412 nm, comprimento de onda característico da nanopartícula de prata.

Após a comprovação da presença de AgNP sobre a sílica, as membranas foram preparadas com a relação mássica de 1:0,1 de polímero em relação às SiNPs funcionalizadas. O desempenho das membranas foi avaliado por testes de permeação e de sorção mostrados nas Tabelas 22 e 23, respectivamente.

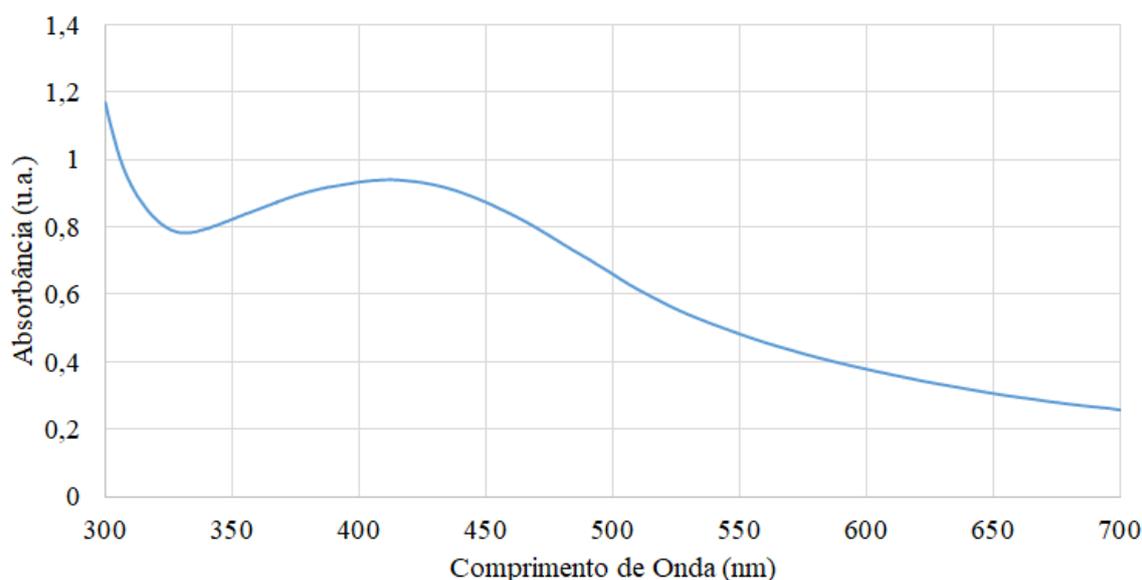


Figura 66. Espectro de UV-Vis de SiNP funcionalizadas com nanopartículas de prata.

Material	P C ₃ H ₈ (Barrer)	P C ₃ H ₆ (Barrer)	Seletividade
PU	23,15	56,69	2,45
PU-SiNP-Ag (1:0,1)	15,95	35,74	2,24
PU-SiNP-Ag-TCNQ	17,02	35,90	2,11
PU-SiNP-Ag (1:0,3)	16,83	42,17	2,51

Tabela 22. Permeabilidade e seletividade ideal de propano e propeno em membranas de PU e PU-SiNP-Ag.

Os testes de permeação indicaram que as membranas com prata não apresentaram um aumento de seletividade, quando comparada com membranas de PU puro. Para tentar contornar esta questão duas estratégias foram seguidas. Na primeira, foi adicionado à membrana um agente ativador (TCNQ) (0,01g de TCNQ:1g de PU) com o objetivo de polarizar a superfície das AgNPs. No segundo, a quantidade de SiNPs funcionalizadas com prata foi aumentada 3 vezes. Em ambos os casos, as membranas preparadas não apresentaram mudanças em suas seletividades. Vale destacar também a queda na permeabilidade de propano e propeno decorrente, possivelmente, do surgimento de regiões semi-cristalinas e consequente aumento da rigidez da membrana, devido à adição da sílica.

Testes de sorção realizados com a membrana de PU-SiNP-Ag e mesmo com a própria sílica funcionalizada, não indicaram qualquer tipo de seletividade para o par propano/propeno. A maior solubilidade para ambos os gases nas nanopartículas de sílica funcionalizadas com prata pode ser explicada pela área superficial deste material e assim, maior adsorção física pelos gases.

Material	Coeficiente de solubilidade, S (10^{-2} g gás/g memb.)		Seletividade S
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
PU	2,20	2,72	1,24
PU-SiNP-Ag (1:0,3)	2,22	2,58	1,16
SiNP-Ag	6,92	8,68	1,25

Tabela 23. Sorção de propano e propeno puros em membranas de PU e PU-SiNP-Ag.

Foram realizadas metalizações das SiNP em diferentes condições com o objetivo de estudar a influência do tamanho e concentração de AgNP no sistema. As SiNPs funcionalizadas foram dispersas em solução polimérica de PU e o que pôde ser observado com o tempo foi a perda de coloração na solução (amarelada) e a perda no pico de absorção no espectro de UV-Vis conforme Figuras 67 e 68, respectivamente. Estes resultados indicaram que as nanopartículas de prata sintetizadas por *sputtering* sobre a sílica são instáveis e acabam se aglomerando com o tempo.

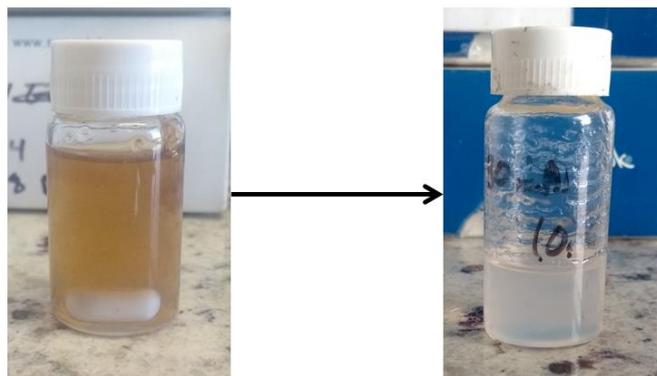


Figura 67. Perda de coloração da solução contendo SiNP funcionalizadas com AgNP.

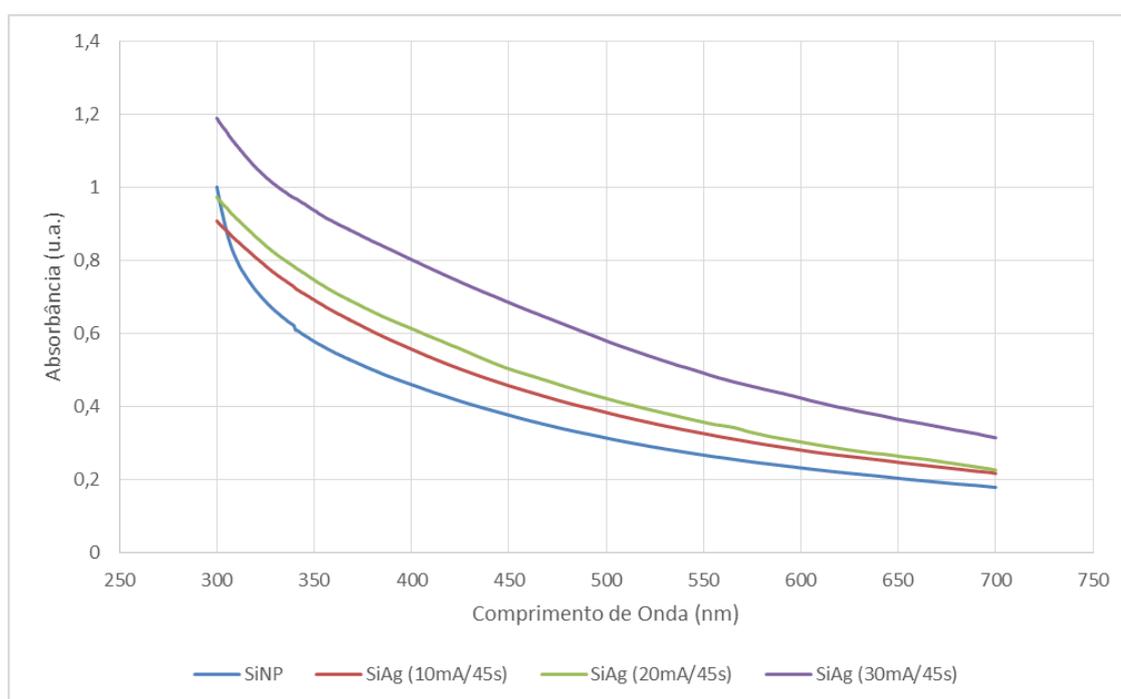


Figura 68. Perda da banda de absorção característico da presença de AgNP.

Assim a metodologia 2, apesar de eliminar as diversas etapas necessárias no preparo de membrana multi-camadas, apresenta outros problemas. Os resultados de permeação e sorção revelaram a quantidade de AgNPs funcionalizadas na sílica não foi suficiente para apresentar qualquer interação com o propeno. E, como visto na Tabela 19, uma metalização mais drástica tende a formar grandes aglomerados e até filmes integrais contínuos de prata, perdendo assim qualquer capacidade carreadora.

Conclusões

Membranas contendo nanopartículas de prata depositadas pela técnica de *sputtering* foram obtidas a partir de duas metodologias. A presença de AgNPs pode ser verificada por espectrofotometria no UV-Vis e TPD; esta última ainda, indicou uma possível interação das nanopartículas com o propeno. Entretanto, as permeabilidades e seletividades ideais e de sorção de parafina e olefina não resultaram em desempenho que pudessem evidenciar o transporte facilitado.

A síntese de nanopartículas de prata por *sputtering* surge como uma técnica bastante promissora, porém mais estudos e pesquisas devem ser realizados para que ela seja usada na síntese de membranas adequadas de transporte facilitado.

Apêndice B - Avaliação do Erro Associado às Medidas de Permeação e Sorção

A fim de avaliar a confiabilidade das medidas de permeação e sorção das membranas contendo nanopartículas de prata foi realizada uma estimativa do erro envolvido nessas medições. Os principais erros envolvidas na permeação estão relacionados a possíveis variações de temperatura ao longo do teste e a medida da espessura das membranas, além de erros na medida da pressão do permeado quando a permeabilidade da membrana é muito baixa. Já os erros envolvidos na sorção podem ser causados também por variações de temperatura, estarem relacionados à medida da massa de membrana e também associados às medidas de pressão pelo transdutor de pressão. Os erros envolvidos no preparo das membranas foram desprezados.

Para o cálculo do erro nas medidas de permeabilidade e solubilidade foi considerado que todas as membranas de PUAg e PUAg⁺ faziam parte do mesmo espaço amostral, ou seja, que os seus valores de permeabilidade e seletividade eram iguais. De modo geral, os erros foram divididos em duas categorias: erro em medidas de alta permeabilidade e seletividade, obtido usando os valores do propeno; e erro em medidas de baixa permeabilidade e seletividade, obtido usando os valores do propano. Os valores de permeabilidade ao propeno encontrado para as membranas PUAg (4,05) e PUAg (5,40) foram muito discrepantes e não foram usadas no cálculo do erro. Assim, os erros foram estimados a partir da seguinte relação:

$$Erro = t_c \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (37)$$

onde t_c é o valor crítico com $n-1$ graus de liberdade e considerando um intervalo de confiança de 95% encontrado utilizando-se a tabela de distribuição t de Student, n é o número de elementos que compõe o espaço amostral e s é o desvio padrão amostral, dado pela equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (38)$$

onde x é um elemento do espaço amostral e \bar{x} é a média aritmética desses elementos.

Por fim, o erro percentual dos testes de permeabilidade e solubilidade para os gases propano e propeno foi determinado a partir da relação:

$$Erro \% = \frac{Erro}{\bar{x}} \quad (39)$$

Erro Associado às Medidas de Permeação

Erro para membranas pouco permeáveis

Membrana	Propano (Barrer)		
PUAg ⁺	0,77	0,66	
PUAg (1,35)	0,27		
PUAg (2,70)	1,49	0,97	0,76
PUAg (4,05)	0,21		
PUAg (5,40)	1,63	0,97	
PUAg (6,75)	1,13		

$$Erro \% (Propano) = 37,2\%$$

Erro para membranas permeáveis

Membrana	Propeno (Barrer)			
PUAg ⁺	255,29	243,08	230,92	
PUAg (1,35)	183,82	191,29	178,53	174,96
PUAg (2,70)	221,24	211,2	198,4	194,84
PUAg (4,05)	100,29	97,12	94,94	
PUAg (5,40)	148,49	140,43	133,93	132,58
PUAg (6,75)	214,96	204,57	196,94	

$$Erro \% (Propeno) = 6,7\%$$

Erro Associado às Medidas de Sorção

Erro para membranas com baixa solubilidade

Membrana	Propano (g gás/g mat.)
PUAg ⁺	0,0156
PUAg (1,35)	0,0157
PUAg (2,70)	0,0183
PUAg (4,05)	0,0164
PUAg (5,40)	0,0148
PUAg (6,75)	0,0168

$$\text{Erro \% (Propano)} = 7,9\%$$

Erro para membranas com boa solubilidade

Membrana	Propeno (g gás/g mat.)
PUAg ⁺	0,119
PUAg (1,35)	0,123
PUAg (2,70)	0,117
PUAg (4,05)	0,122
PUAg (5,40)	0,113
PUAg (6,75)	0,119

$$\text{Erro \% (Propeno)} = 3,1\%$$