

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia - Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

**Preparo e Caracterização de Membranas Isotrópicas
de Matriz Mista contendo Nanotubo de Carbono de
Parede Múltipla dispersos em Polidimetilsiloxano
para utilização em Separação de Gases**

BELO HORIZONTE
2015

ELISÂNGELA APARECIDA DA SILVA

Preparo e Caracterização de Membranas Isotrópicas de Matriz Mista contendo Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla dispersos em Polidimetilsiloxano para utilização em Separação de Gases

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de mestre em engenharia química.

Orientador(a): Kátia Cecília de Souza Figueiredo

**BELO HORIZONTE
2015**

**À Deus, o dono de toda a sabedoria, o
ÚNICO digno de louvores e glórias...**

AGRADECIMENTOS

Ao final dessa caminhada muito tenho a agradecer aqueles que direta e indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. Os meus sinceros agradecimentos:

À Deus o meu maior tesouro e o grande autor da minha vida.

Aos meus pais pelo apoio, incentivo, carinho incondicional e por sonhar juntamente comigo.

À Professora Kátia Cecília minha orientadora pela dedicação, incentivo, paciência e amizade.

Ao Professor Dario Windmoller, pela ajuda constante e por contribuir imensamente com a realização deste trabalho.

À Professora Glaura Goulart, pela doação dos nanotubos e por disponibilizar a infraestrutura do laboratório de materiais para a realização de alguns testes.

Ao Professor Paulo Brandão do departamento de Engenharia de Minas pela acolhida e disponibilidade em ajudar.

Aos servidores do Departamento de Engenharia Química da UFMG pelo bom convívio, e em especial ao Alexandre pela disponibilidade e presteza.

À Cláudia e as técnicas do departamento de Engenharia de Minas Isabel, Maria Silvia e Ilda.

Aos colaboradores do laboratório de materiais do departamento de química Vínicius Gomide e Felipe Medeiros.

As alunas de IC Kamila e Bárbara Caroline do departamento de química.

Aos técnicos do CDTN Eduardo Carvalho e João Barbosa.

Aos companheiros de caminhada pela amizade, incentivo e ajuda.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”

(Madre Tereza de Calcutá).

RESUMO

No decorrer das últimas três décadas, as membranas poliméricas para separação de gases têm sido amplamente utilizadas pelas indústrias. A remoção de CO₂ do gás natural é uma área em crescimento na tecnologia por membranas. Membranas de matriz mista (MMMs), que consistem em incorporar cargas na matriz polimérica, vêm ganhando destaque no meio científico, por apresentar um bom desempenho. Neste trabalho, foram preparados filmes de polidimetilsiloxano, PDMS, com diferentes concentrações de nanotubos de carbono de parede múltipla, MWNTC, com objetivo de remover o CO₂ da corrente de gás natural. A inserção de cargas na matriz favorece a interação do gás com a superfície da membrana melhorando as propriedades de transporte do material. A permeabilidade das membranas foi medida usando o sistema *time-lag*. A seletividade ideal foi calculada a partir dos dados de permeabilidade. A espectroscopia de vida média de pósitron, EVMP, foi usada para avaliar o volume livre e a estrutura química determinada pelas espectroscopias de infravermelho e Raman. A microscopia eletrônica de varredura foi usada para avaliar a morfologia do material, bem como a distribuição das nanopartículas de MWNTC no polímero. As membranas apresentaram uma espessura média de 150µm. Não foi observada separação de fases visível por microscopia eletrônica de varredura. A permeabilidade foi elevada para H₂, N₂, CO₂, O₂ e CH₄ na membrana contendo 6,7% de MWNTC, quando comparada com a membrana de PDMS sem carga. Os diâmetros médios das cavidades (volume livre), responsáveis pelo movimento molecular na matriz polimérica, não foram afetados pela adição de nanotubos de carbono, com a concentração de 1,6% em massa, tal como caracterizado por EVMP. Porém, um aumento na concentração de MWNTC de 3,0% para 6,7% elevou a permeabilidade de CO₂ em 1069 Barrer e a seletividade de 1,71 para 1,91 respectivamente. Para o volume livre, o aumento foi de aproximadamente 2,70%.

Palavras chave: Nanotubo de carbono de parede múltipla, separação de gás, gás natural, polidimetilsiloxano, membrana de matriz mista.

ABSTRACT

Over the past three decades, polymeric gas separation membranes have become widely used for a variety of industrial gas separation applications. Removal of CO₂ from natural gas is a growing area for membrane technology. Penetration through polymeric membranes in which a filler has been embedded is known as mixed matrix membranes (MMMs). Polydimethylsiloxane (PDMS) films with different weight concentrations of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) removed CO₂ from CH₄ gas streams. Incorporation of carbon-based fillers into polymer increased the chances of the permeate gas molecule to interact with their surfaces, which could increase selectivity and gas permeability. Permeability and selectivity of these membranes were measured by using a time-lag constant volume variable pressure apparatus. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) was applied to assess free volume of the membranes and the chemical structure was determined by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies. Scanning electron microscopy (SEM) was used in order to examine the morphology of the membranes as well as the distribution of the MWCNT nanoparticles into the polymer. Membranes average thickness was 150 μm. No phase separation of MWCNT and PDMS was noticed. It was obtained a high permeability for H₂, N₂, CO₂, O₂ and CH₄. The average diameter of the cavities (free volume) responsible for molecular motion in the polymer matrix were not affected by the addition of carbon nanotubes to the weight concentration of 1.6%, as characterized by PALS. An increase in weight concentration of MWCNT from 3.0% to 6.7% caused an increase on both CO₂ permeability of 1069 Barrer and selectivity from 1.71 to 1.91, respectively. The free volume increased 2.70%.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), gas separation, natural gas, polydimethylsiloxane (PDMS), mixed matrix membranes (MMMs).

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Gás Natural	4
2.2 Processo de Separação por Membrana (PSM)	8
2.2.1 <i>Tipos de Membranas.....</i>	9
2.3 Permeação de gás através de Membranas.....	11
2.4 Modelo de Transporte	15
2.4.1 <i>Permeabilidade e Seletividade</i>	15
2.4.2 <i>Fatores que afetam a separação de gases</i>	22
2.4.2.1 <i>Temperatura</i>	22
2.4.2.2 <i>Volume Livre.....</i>	23
2.4.2.3 <i>Plastificação.....</i>	24
2.5 Polímero.....	24
2.5.1 <i>Silicone</i>	24
2.6 Carga.....	27
2.6.1 <i>Nanotubo de Carbono MWNTC</i>	28
2.6.2 <i>Membranas de Matriz Mista (MMM).....</i>	31
3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	35
3.1 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)	35
3.2 Difração de Raios-X (DRX)	36
3.3 Espectroscopia.....	38
3.3.1 <i>Espectroscopia Infravermelho.....</i>	38
3.3.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	39
3.4 Sistema para medição de permeabilidade	40
4 OBJETIVOS	42
5 MATERIAIS E MÉTODOS	43
5.1 Materiais.....	43
5.2 Informações físico-químicas do material utilizado.....	43
5.2.1 <i>Nanotubos de carbono – Nanocyl NC7000</i>	43
5.2.2 <i>Selante de Silicone Polystic de cura acética</i>	44
5.3 Preparo da membrana polimérica de PDMS	45

5.4 Caracterizações das membranas	46
5.4.1 <i>Teste de espessura</i>	46
5.4.2 <i>Microscopia óptica</i>	46
5.4.3 <i>Termogravimetria (TG)</i>	46
5.4.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	46
5.4.5 <i>Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)</i>	47
5.4.6 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	48
5.4.7 <i>Espectroscopia de Infravermelho (IV)</i>	48
5.4.8 <i>Espectroscopia Raman</i>	48
5.4.9 <i>Permeação de gás</i>	49
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6.1 Caracterização dos nanotubos de carbono – Nanocyl NC7000	51
6.1.1 <i>Termogravimetria</i>	51
6.1.2 <i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	52
6.1.3 <i>Área superficial</i>	53
6.2 Caracterização das Membranas de PDMS com e sem carga	53
6.2.1 <i>Teste de espessura</i>	53
6.2.2 <i>Microscopia óptica</i>	54
6.2.3 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	56
6.2.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	59
6.2.5 <i>Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)</i>	60
6.2.6 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	61
6.2.7 <i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	62
6.2.8 <i>Espectroscopia Raman</i>	65
6.2.9 <i>Propriedade de transporte</i>	66
7 CONCLUSÕES	71
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO 01	83
ANEXO 02	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da forma que o gás natural é encontrado e extraído no fundo do mar (Petroquímica 2014).	4
Figura 2 – Evolução da matriz energética mundial (British Petroleum, 2012).	6
Figura 3 – Reserva de gás natural segundo regiões geográficas (em trilhões de m ³) – 2012 (ANP, 2013).	6
Figura 4 – Perspectiva de evolução da matriz energética brasileira até 2021 (Empresa de pesquisa energética, 2014).	7
Figura 5 – Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (adaptado Habert <i>et al.</i> , 2006 e Amaral, 2009).	10
Figura 6 – Dados da literatura para seletividade CO ₂ /CH ₄ versus permeabilidade (Robeson, 2008).	12
Figura 7 – Ordem de permeabilidade de acordo com o diâmetro cinético dos gases (David, 2012).	13
Figura 8 – Temperatura crítica de alguns gases em acordo com a permeabilidade (David, 2012).	14
Figura 9 – Representação esquemática do transporte macroscópico do gás através da membrana densa (Adaptado de Qiu, 2009).	15
Figura 10 – Representação esquemática do transporte microscópico do gás através da membrana densa (Qiu, 2009).	15
Figura 11 – Permeação de um dos componentes sob pressão, conforme modelo sorção-difusão (adaptado de Baker, 2006).	17
Figura 12 – Variação do volume específico com a temperatura (Habert <i>et al.</i> , 2006).	23
Figura 13 - Estrutura básica dos silicões: (a) clorosilano; (b) clorometilsilano.	25
Figura 14 - Estrutura do poli(dimetilsiloxano), PDMS.	26
Figura 15 - Modelo esquemático da cadeia do PDMS: (a) vista superior; (b) vista lateral (Fernandes, 2009).	26
Figura 16 - Geometria das nanocargas.	28
Figura 17 – Representação estrutural das moléculas alotrópicas do carbono (a) Grafite (b) Diamante.	28

Figura 18 - Imagem obtida por Iijima dos nanotubos de carbono por microscopia eletrônica de transmissão. (Iijima, 1991).	29
Figura 19 – Representação alotrópica do: (a) Fulereo (b) Nanotubo de carbono	29
Figura 20 - Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com os nanotubos de carbono desde sua descoberta em 1991. Fonte: Pesquisa feita no Science Direct em dezembro de 2014.....	30
Figura 21 - Representação esquemática da construção dos nanotubos de carbono através enrolamento de uma folha de grafeno (adaptado Qui, 2009)	30
Figura 22 – Mecanismo de separação usando membranas de matriz mista (MMMs) (Rezakazemi <i>et al.</i> , 2014).	32
Figura 23 – Representação do caminho óptico entre planos sucessivos.	37
Figura 24 – Representação esquemática de um difratômetro de raio X.....	37
Figura 25 – Espalhamento Raman.....	39
Figura 26 – Gráfico típico obtido por <i>time-lag</i> (adaptado de Soares, 2008).....	41
Figura 27 – Fases de preparação de Membranas Isotrópicas Densas por evaporação.	45
Figura 28 - HV – Fonte de Alta tensão; PMT – Tubos foto-multiplicadores; CFDD - Discriminadores diferenciais de fração constante; MCA – Analisador multicanal (Marques, 2010).	47
Figura 29 - Esquema da montagem padrão de permeação de gás (Kim <i>et al.</i> , 2006)	49
Figura 30 - Cella de permeação de gás.....	50
Figura 31 – Análise termogravimétrica do MWNTC.....	51
Figura 32 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do MWNTC utilizado neste trabalho.	52
Figura 33 - Imagens das superfícies das membranas de PDMS através de microscópio óptico (a) 0,0% de MWNTC, (b) 0,4% de MWNTC, (c) 0,6% de MWNTC, (d) 1,0% de MWNTC, (e) 1,3% de MWNTC e (f) 1,6% de MWNTC.	55
Figura 34 – Membrana PDMS com MWNTC 10%.....	55
Figura 35 – Curva de perda de massa em função da temperatura para membranas de PDMS com e sem MWNTC; $m_i = 7,500$ mg; atmosférica dinâmica de Nitrogênio, 50 ml min^{-1}	56
Figura 36 – Curva de perda de massa e TGA. (a) – 0,0% MWNTC; (b) 1,0% MWNTC; (c) 3,0% MWNTC; (d) 6,7% MWNTC	58
Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas de PDMS/MWNTC (a) 0,6%, (b) 1,0% e (c) 1,6%.	60

Figura 38 – Resultado de EVMP para as membranas de PDMS e PDMS/MWNTC.	61
Figura 39 – Difractogramas das membranas de PMDS com 0,0%; 1,0%; 3,0% e 6,7% de MWNTC.....	62
Figura 40 – Espectro de FTIR das membranas 0,0%; 1,0%; 3,0%; 6,7%.....	63
Figura 41 - Ampliação da região A do espectro entre 3000-2840 cm^{-1}	63
Figura 42 – Ampliação da região B do espectro entre 1450-650 cm^{-1}	64
Figura 43 - Espectroscopia de Raman do Silicone puro (0,0%); 1,0%;3,0%;6,7% e Nanocyl 7000.	65
Figura 44 – Resultados de permeabilidade dos gases H_2 (33,2K), O_2 (126,2K), N_2 (154,6K), CH_4 (190,6K) e CO_2 (304,2K) da membrana de PDMS/MWNTC.....	66
Figura 45 – Permeabilidade das membranas de PDMS com MWNTC para os gases CO_2	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do gás natural bruto em alguns países (Aneel, 2013).....	5
Tabela 2 – Produção e consumo de gás natural no Brasil (ANP, 2013).....	8
Tabela 3 – Trabalhos publicados na literatura utilizando PDMS e MWNTC para o preparo de membranas de matriz mista.	33
Tabela 4 – Propriedades dos nanotubos de carbono segundo fabricante.	43
Tabela 5 – Identificação dos elastômeros utilizados na preparação do PDMS segundo o fabricante	44
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do PDMS segundo informações do fabricante	44
Tabela 7 – Resultados de área superficial do MWNTC determinado por fisissorção de N ₂ ...	53
Tabela 8 – Espessura de das membranas de PDMS com e sem MWNTC.....	54
Tabela 9 – Resultados de permeabilidade (Barrer) e seletividade ideal aos gases CO ₂ e CO ₄ das membranas de PDMS com diferentes teores de MWNTC.	67
Tabela 10 – Seletividade ideal dos pares gasosos CO ₂ /N ₂ , O ₂ /N ₂ , H ₂ /N ₂ e CH ₄ /H ₂ para as membranas de PDMS com diferentes cargas de MWNTC.	69
Tabela 11 – Resultados obtidos para o coeficiente de difusão dos gases puros através das membranas de PDMS com diferentes teores de MWNTC calculados a partir dos dados de permeação.....	70

LISTA DE ABREVIACÕES

ANP – Agência nacional do petróleo

BET – Brunauer, Emmett, Teller

EVMP – Espectroscopia de Vida Média de Póstrons

FFV - Fração de volume livre

GLP – Gás liquefeito de petróleo

GN – Gás Natural

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MOFs – Metal organic frameworks

MMM – Membrana de Matriz Mista

MWNT – Multiwall carbon nanotube

MWNTC – Nanotubo de Carbono

PDMS – Polidimetilsiloxano

PMC – Peneira molecular de carbono

PSA – Pressure swing adsorption

PSM – Processo de Separação por Membranas

SWNT – Single wall carbon nanotube

TG – Termogravimetria

TSA – Temperature swing adsorption

VL – Volume livre

1 INTRODUÇÃO

No decorrer do século XX, o consumo de gás natural (GN) apresentou um aumento significativo, por se tratar de um combustível fóssil que com vantagens econômicas e ambientais.

O gás natural consiste em uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, podendo ser usado tanto como combustível para o setor de transportes em substituição aos combustíveis líquidos, como também para a geração de energia elétrica e produção de chamas, calor e vapor para o setor industrial e domiciliar em substituição ao Gás liquefeito de Petróleo (GLP) (Fiorenze *et al.*, 2013).

As jazidas de GN são encontradas em todo o mundo, principalmente no Oriente Médio. A Europa e parte da Ásia, compreendida pela antiga União Soviética, Sudeste Asiático e Oceania, apresentam a segunda e a terceira maiores fontes de gás. Já a América possui o menor número de jazidas (Santos *et al.*, 2007).

A partir dos anos 80, a participação do Brasil na matriz energética de GN atingiu um aumento de 10%, devido a descobertas de novas jazidas e a entrada em operação do gasoduto Brasil-Bolívia. Atualmente, a evolução das reservas de GN é bem próxima ao petróleo devido a sua ocorrência associada (Paro, 2005; Santos *et al.*, 2007), sendo que de acordo com o anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e bicompostíveis realizado pela ANP em 2013, as reservas de GN comprovadas e possíveis de serem exploradas atingiram cerca de 459.187 milhões de metros cúbicos (m³), isso representa 11,5 % da participação dessa fonte na matriz energética do país.

Quanto a sua extração, o GN não é encontrado com grau de pureza de 100%. Além do metano, CH₄, que é o constituinte predominante, há outros gases presentes na mistura, sendo eles, o gás carbônico (CO₂), azoto (N₂), a água (H₂O), e compostos de enxofre (H₂S) (Reis *et al.*, 2005). A presença de CO₂ afeta a eficiência de queima, tornando a corrente de gás ácida e corrosiva, afetando o armazenamento e o seu transporte. Tubulações para uso no transporte

do GN geralmente requerem concentrações de CO₂ inferiores a 2% (Zhang *et al.*, 2013). Portanto, faz-se necessária a implementação de métodos de purificação para essas substâncias (Amaral, 2009).

As principais tecnologias usadas para a separação de gás são: destilação criogênica (Sanders *et al.*, 2013) e processos cíclicos que consistem na separação de mistura gasosa pelo princípio de adsorção e dessorção, sendo eles PSA (*pressure swing adsorption*) e TSA (*temperature swing adsorption*), nos quais são utilizados leitos fixos preenchidos com adsorventes. No PSA, os gases sob pressão são atraídos por uma superfície sólida ou adsorvente, quanto maior a pressão mais gás é adsorvido e se a pressão for reduzida o gás é dessorvido. Já no TSA, a adsorção ocorre em baixas temperaturas e a etapa de dessorção em altas temperaturas (Kohl e Nielsen, 1997; Baker, 2012). No entanto, todos estes processos apresentam limitações, sendo a principal o alto consumo de energia elétrica. A técnica de separação por membranas é uma das alternativas viáveis, por apresentar características atrativas, tais como, baixo consumo de energia, simplicidade na operação, facilidade de *scale-up*, facilidade de instalação, flexibilidade, mínimo de utilidades requeridas, baixo impacto ambiental, confiabilidade e facilidade na incorporação de novas tecnologias de membranas nas instalações existentes (Kohl e Nielsen, 1997).

Atualmente, as plantas industriais utilizadas para remoção de CO₂ do GN utilizam membranas poliméricas de acetato de celulose, as quais apresentam baixo desempenho quando utilizadas em alta temperatura e pressão. Outra dificuldade enfrentada é a plastificação do polímero pelo CO₂, reduzindo a seletividade do material (Zhang *et al.*, 2013).

Portanto, ainda é necessário aprimorar as técnicas de fabricação das membranas poliméricas para aplicação industrial. Parâmetros tais como a permeabilidade e seletividade dos gases são importantes e devem ser investigados com o intuito de melhorar o desempenho das membranas (Bastani *et al.*, 2013). Quanto maior a seletividade, maior a eficiência do processo e menor a força motriz necessária para uma dada separação, reduzindo o custo operacional do sistema de membranas. Quanto maior o fluxo, menor a área da membrana requerida, reduzindo assim o custo do equipamento utilizado para separação.

Embora a tecnologia com membranas seja um processo rentável por simplicidade de operação e baixa energia utilizada, é fundamental que ocorra a redução do custo do material. Atualmente, o m² das membranas poliméricas para captura de CO₂ custa em torno de 80 euros, e as membranas inorgânicas de 10 a 50 vezes esse valor. Sendo assim, as membranas de matriz mistas (MMMs), vêm ganhando destaque no meio científico, por se tratar de uma membrana que reúne dois ou mais materiais com características distintas, que objetiva um produto economicamente promissor e com melhor seletividade (Rezakazemi *et al.*, 2014).

Conseqüentemente, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de membranas densas isotrópicas de silicone (PMDS) e PDMS com nanotubos de carbono de Múltipla camada (MWNTC) para separação de CO₂ do GN. A expectativa é a obtenção de uma membrana que tenha alta seletividade e alta permeabilidade para o CO₂ e baixa permeabilidade para o CH₄. Há também uma grande preocupação em desenvolver uma membrana de baixo custo, de boa qualidade e eficiente.

Com o desenvolvimento da MMM, espera-se que o MWNTC crie caminhos preferenciais à permeação dos gases, os quais poderão ser adsorvidos na superfície destas cargas, aumentando a seletividade e a permeabilidade das membranas.

A realização desse trabalho resulta de parcerias com Professores dos Laboratórios de Físico-Química e de Materiais do Departamento de Química, ICEx/UFMG. E sua execução inaugura a linha de pesquisa na área de membranas para separação de gases do Departamento de Engenharia Química da UFMG, consolidando assim parcerias fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa e de novos produtos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GÁS NATURAL

O gás natural, GN, é oriundo da decomposição de restos orgânicos, sejam de origem animal ou vegetal, com maturação térmica, depositados no fundo de lagos e mares que com o passar do tempo, sofrem transformação química. É uma mistura de hidrocarbonetos gasosos que apresentam características diversas, tais como: incolor, inodoro, atóxico, mais leve que o ar atmosférico (Kozerski e Hess, 2006; Santos *et al.*, 2007). O elemento predominante é o gás metano (CH_4), mas também há, em proporções variadas, etano, propano, butano, gás carbônico, nitrogênio, água, ácido clorídrico e metanol, entre outros. É encontrado no subsolo, por acumulações em rochas porosas, isoladas do exterior por rochas impermeáveis, conforme Figura 1, associadas ou não a depósitos petrolíferos.

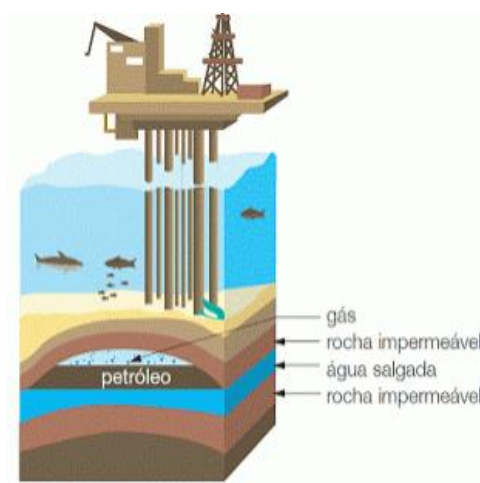


Figura 1 – Esquema da forma que o gás natural é encontrado e extraído no fundo do mar (Petroquímica 2014).

O gás natural é gerado a partir de diversas formações geológicas, cada uma delas demanda técnicas específicas de extração e produção. A Tabela 1 apresenta a composição média do gás natural bruto no mundo, em função de sua origem geológica.

Tabela 1 - Composição do gás natural bruto em alguns países (Aneel, 2013).

Origem	Composição em % volume						Densidade (g/cm ³)	Poder calorífico superior (MJ/Nm ³)
	País	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ⁴⁺	CO ₂		
USA	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Reino Unido	82,0	9,4	4,7	2,3	0,7	0,9	-	-
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	0,650	46,2
Indonésia	84,9	7,5	1,6	0,2	4,0	1,8	-	-
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	-	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil	89,4	6,7	2,3	0,5	0,3	0,8	0,620	40,2

No Brasil, essa composição é regulamentada pela portaria nº 104, de 8 de julho de 2002, da Agência Nacional do Petróleo, ANP, que estabelece os teores máximos de cada composto para comercialização e transporte no país (Brasil, 2002).

Conforme podemos analisar no gráfico da Figura 2, a partir da década de 1970, a participação do gás natural na matriz energética mundial vem aumentando expressivamente. Em 1971, o gás natural representava 19% da matriz energética mundial, passando em 2011 para 24%, quando o consumo global atingiu sua maior taxa de crescimento, conforme dados da literatura (British Petroleum, 2012).

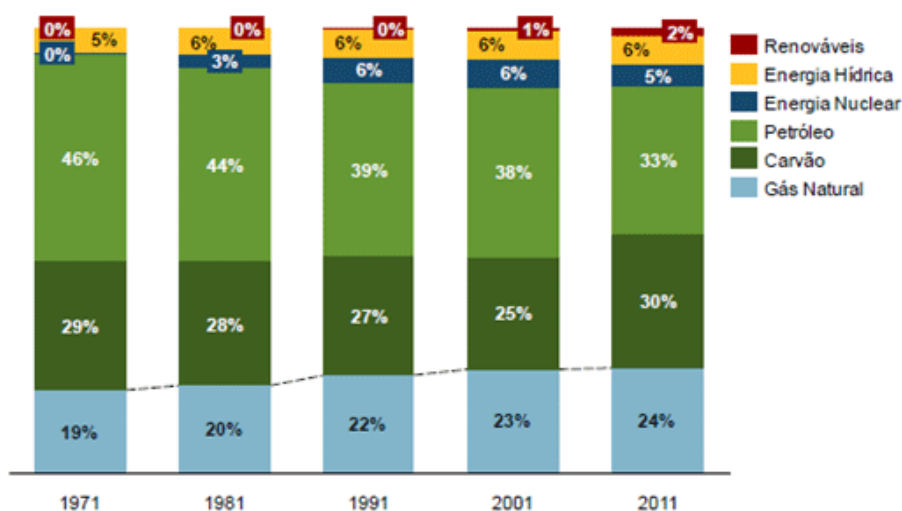


Figura 2 – Evolução da matriz energética mundial (British Petroleum, 2012).

A importância estratégica do gás natural para a segurança nacional e seus potenciais impactos econômicos é essencial para compreender a dinâmica dos investimentos no setor. Em 2011, as reservas provadas de gás natural no mundo totalizaram 187,3 trilhões de metros cúbicos (TCM), conforme Figura 3. Comparando-se os valores das reservas mundiais em 1991 (131,2 TCM), verifica-se um crescimento de 42,8% na disponibilidade de gás natural, fruto do intenso esforço exploratório dos últimos 20 anos (ANP, 2013).

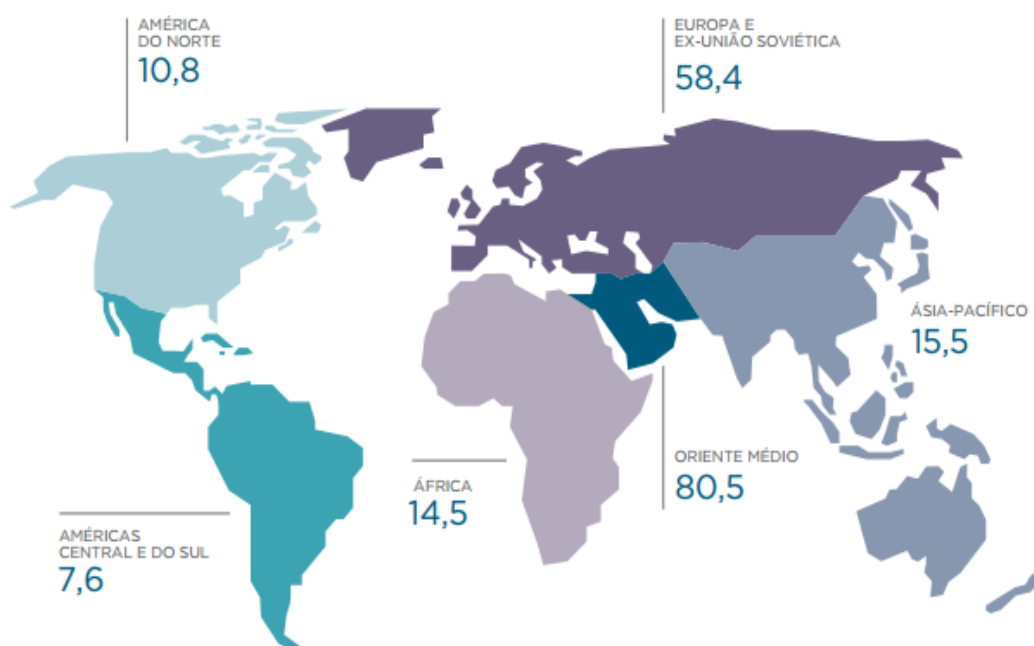


Figura 3 – Reserva de gás natural segundo regiões geográficas (em trilhões de m³) – 2012 (ANP, 2013).

A indústria de gás natural no Brasil é bastante incipiente, tendo seu desenvolvimento em maior escala a partir da inauguração do Gasoduto Bolívia Brasil (Gasbol), em 1999. Apesar de pouca maturidade do mercado, o gás natural ampliou significativamente sua importância na matriz energética brasileira, tendo passado de 1% de participação em 1980, para 11% em 2012. Para 2021, as expectativas da evolução energética para o Brasil, relacionadas ao gás são as melhores, espera-se um aumento expressivo de 4,5%, conforme Figura 4 (Empresa de pesquisa energética, 2014).

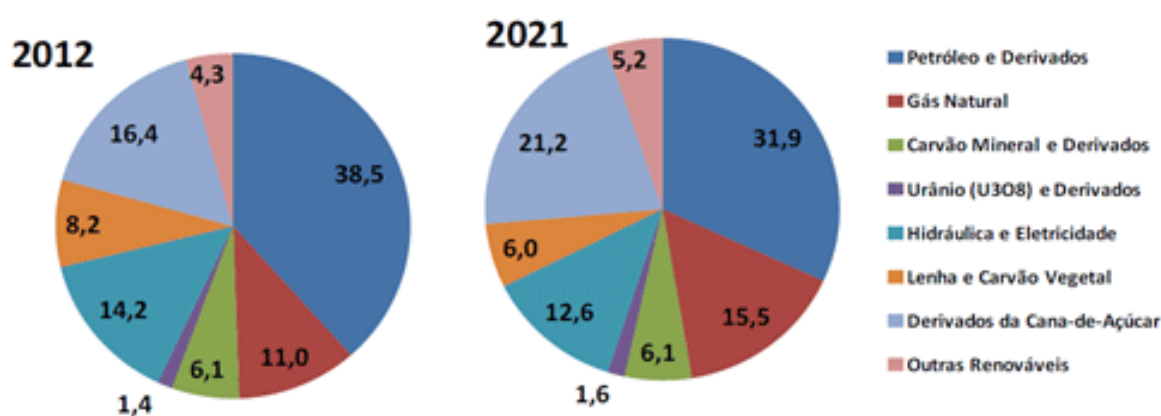


Figura 4 – Perspectiva de evolução da matriz energética brasileira até 2021 (Empresa de pesquisa energética, 2014).

O GN tem um amplo mercado de aplicações. Suas principais utilizações têm sido como combustível industrial, comercial, domiciliar e residencial, e na recuperação secundária de petróleo em campos petrolíferos. Também é utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (ureia, amônia e seus derivados), e para redução do minério de ferro na indústria siderúrgica.

A Tabela 2 apresenta a relação da produção e consumo de gás natural no Brasil. Observa-se que a produção dobrou no período de 10 anos e o consumo mais que triplicou, comprovando assim a grande importância desse gás, sendo de baixo custo e por emitir menos gases de efeito estufa (Fioreze *et al.*, 2013).

Em novembro de 2008, segundo o Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica, existiam 85 usinas termelétricas abastecidas a gás natural em operação no país (Aneel, 2008).

Tabela 2 - Produção e consumo de gás natural no Brasil (ANP, 2013).

Gás Natural	Milhões de m³	
	1997	2007
Identificação		
Produção	9.825	18.152
Importação	0	10.334
Variação Perdas e Ajustes (*)	- 3.592	- 5.573
Consumo Total	6.233	22.913
Transformação	825	5.627
Produção de derivados petróleo	561	2.109
Geração elétrica	264	3.518
Consumo final	5.408	17.286
Consumo final não-energético	768	877
Consumo final energético	4.640	16.409
Setor energético	1.226	4.013
Residencial	81	251
Comercial/Público	92	377
Transporte	47	2.559
Rodoviário	47	2.559
Industrial	3.194	9.196
Cimento	37	28
Ferro-gusa e aço	804	1.379
Ferro-ligas	0	33
Mineração e pelotização	175	264
Não-ferrosos e outros metais	41	718
Química	1.085	2.567
Alimentos e bebidas	168	667
Têxtil	81	423
Papel e celulose	162	678
Cerâmica	116	1.091
Outros	525	1.348

(*) Inclusive não aproveitado e rejeição.

2.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA (PSM)

Os processos de separação clássicos como a destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente e cristalização são processos conhecidos há décadas

(Baker, 2012). A partir dos anos 70 do século passado, são inclusos novos processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas à classe de separação.

Membranas são definidas como barreiras que separam duas fases e que restringem, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Mulder, 1991). Essas membranas são colocadas em módulos e predestinadas a uma determinada finalidade. Sendo competitivas por promover a separação sem ocorrer mudança de fase, isso torna os processos de separação por membranas, PSM, energeticamente favoráveis por requererem baixa demanda de energia, simplicidade na operação, desenvolvimento modular e seletividade.

Para que haja o transporte de espécies através da membrana, é necessária a presença de uma força motriz agindo sobre ela. Geralmente são utilizados como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas geralmente não são térmicos, o potencial químico pode ser expresso em gradiente de pressão e de concentração ou pressão parcial (Habert *et al.*, 2006).

Devido à morfologia da membrana e ao tipo de força motriz empregada, o transporte de diferentes espécies pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção ou difusão, sendo a morfologia também responsável pela capacidade seletiva (Mulder, 1991).

2.2.1 Tipos de Membranas

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias, conforme representado na Figura 5. De um modo geral, as membranas podem ser subdivididas em duas grandes categorias: isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas) (Habert *et al.*, 2006).

As membranas isotrópicas possuem conformação única na sua estrutura, sendo densa ou porosa, com os poros de diâmetros regulares.

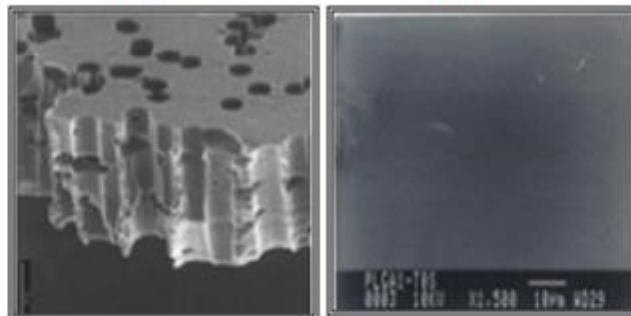
As membranas anisotrópicas apresentam três conformações distintas:

- As membranas densas integrais são estruturas produzidas de um mesmo material que possuem ao longo de sua espessura uma superfície superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$) densa, denominada pele e uma estrutura porosa, denominada suporte.
- As membranas anisotrópicas porosas apresentam geralmente poros em sua superfície e no suporte.

Membranas Isotrópicas (simétricas)

Porosa

Densa



Membrana Anisotrópica (Assimétrica)

Densa (integral)

Porosa

Densa (composta)

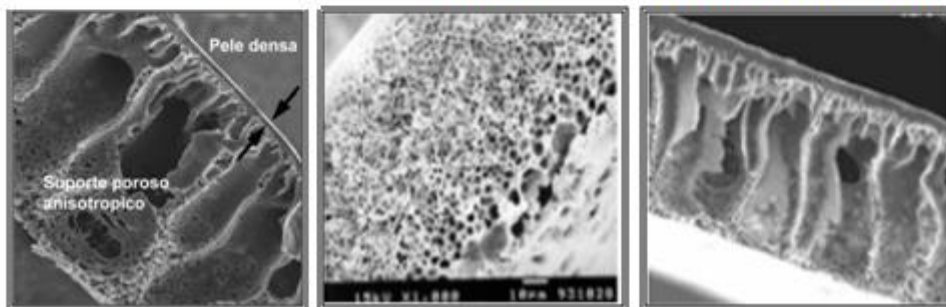


Figura 5 – Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (adaptado Habert *et al.*, 2006 e Amaral, 2009).

- Já as membranas densas compostas geralmente são fabricadas com dois compostos distintos, sendo a pele preparada separadamente do suporte com materiais diferentes e combinados posteriormente (Habert *et al.*, 2006).

2.3 PERMEAÇÃO DE GÁS ATRAVÉS DE MEMBRANAS

Thomas Graham foi um químico escocês que iniciou os estudos relacionados à separação de gases. Ele descreveu o modelo sorção-difusão que o levou, em 1850, a estabelecer a lei de difusão. Entre os séculos XIX e no início do XX, a capacidade do gás permear membranas não possuía nenhuma aplicação industrial ou comercial, sendo que os estudos realizados foram utilizados para desenvolver teorias químicas e físicas, como o estudo cinético apresentado por Maxwell.

Durante a segunda guerra mundial, pela primeira vez a Lei de difusão de Graham foi explorada, com intuito de separar $U^{235}F_6$ de $U^{238}F_6$, processo que fez parte do projeto Manhattan, representando assim a primeira utilização em grande escala das membranas de separação de gás (Baker, 2012).

As décadas de 40 e 50 foram marcadas pelos vários estudos sobre o processo de separação de gás em membranas poliméricas o que contribuiu para que em 1950 Van Amerongen e Barrer desenvolvessem o primeiro sistema para medição de permeabilidade.

Mesmo assim, a tecnologia de fabricação de membranas poliméricas para separação não despertou interesses, mas estudos continuaram a ser realizados, sendo que, em 1961 Loeb e Sourirajan desenvolveram a primeira membrana isotrópica de alto fluxo, um filme fino altamente seletivo, que tornou o processo de separação por membranas industrialmente atrativas. Já em 1970, surgiu o primeiro módulo de membrana para osmose inversa. Esses dois grandes estudos serviram de ícone para futuros processos a serem desenvolvidos (Baker, 2012).

A empresa Monsanto foi a primeira a utilizar as membranas comercialmente, desenvolvendo membranas para separação de H_2/NH_3 . O sucesso foi tão expressivo que serviu de incentivo para outras empresas utilizarem a tecnologia por membranas (Baker, 2012).

A década de 80 foi considerada a época do desenvolvimento comercial das membranas. Várias empresas introduziram ao processo essa tecnologia. As empresas Cynara, Separex e Grace Membrane desenvolveram membranas para serem utilizadas em suas plantas, para

separação de CO_2 do gás natural. No ano de 1982, a empresa Dow Launched Generon desenvolveu membranas para separação de N_2 do ar. Em 1987, foi realizada a implantação de membranas para separação de N_2/O_2 ; H_2/N_2 e H_2/CH_4 pelas empresas UBE, Dupont, Dow. E por fim, a primeira planta de separação de vapor instalada pela MTR, GKSS, Nitto Denko em 1988. O ano de 1994 foi marcado pelo desenvolvimento da primeira membrana de fibra oca de poliimida para separação de CO_2/CH_4 e o de 1996 pela instalação da primeira planta para separação de propileno/ N_2 (Baker, 2012).

A tecnologia de separação de gás através de membrana tem mais de 30 anos e está provando ser uma das operações unitárias mais significativas.

As membranas utilizadas para separação de gás devem ser permeáveis para um componente, e rejeitar significativamente outros. No entanto, o desenvolvimento da tecnologia de separação por membranas poliméricas tem sido limitada. Observou-se que geralmente polímeros permeáveis apresentam baixa seletividade, conforme estudo da literatura (Robeson, 1991).

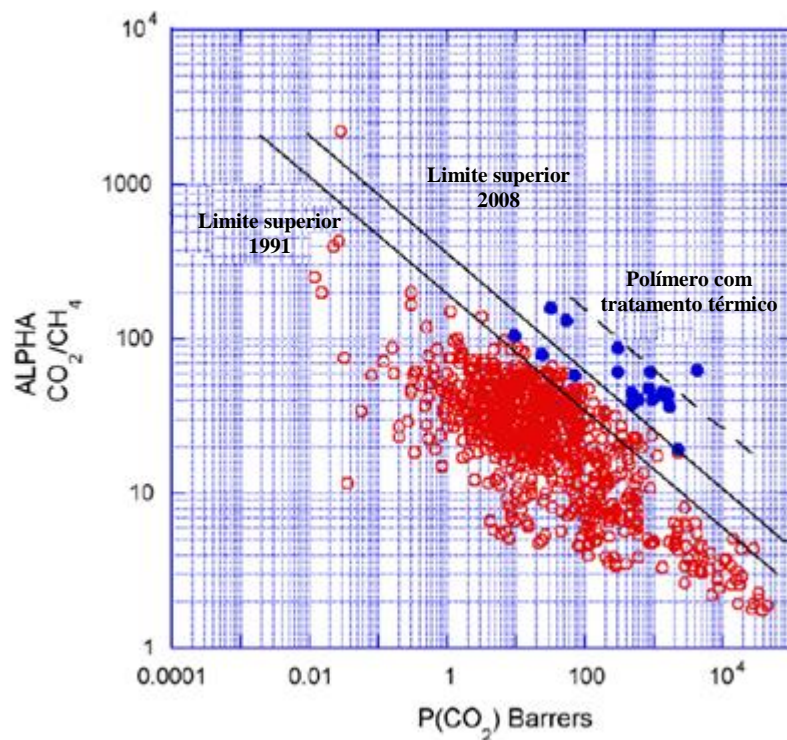


Figura 6 – Dados da literatura para seletividade CO_2/CH_4 versus permeabilidade (Robeson, 2008).

Existe um limite superior que precisa ser ultrapassado para melhorar a eficiência das membranas poliméricas para separação de gás. Este limite superior foi determinado através da representação gráfica do fator de separação ideal em função de valores de permeabilidade para vários pares gasosos de interesse. Este limite é determinado por dados recentes de separação de gás disponíveis na literatura relatados em 2008 e são mostrados na Figura 6 para os pares CO₂/CH₄, gases de interesse neste trabalho (Robeson, 2008).

A dificuldade de produção de membranas que apresentem altas permeabilidades para o CO₂ e alta seletividade para CO₂/CH₄ ainda permanece. Observa-se que no período de 18 anos a linha de compensação avançou pouco, o que comprova a necessidade de mais estudos relacionados ao desenvolvimento e aprimoramento da técnica.

Dois tipos de materiais poliméricos são usados comercialmente para fabricação de membranas de separação de gás: os vítreos e os elastoméricos.

Os polímeros vítreos possuem uma baixa mobilidade segmental das cadeias e tempo de relaxação longo, são rígidos e operam abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g. A permeabilidade do gás por esse material é determinada pelo diâmetro cinético dos gases, ou seja, quanto maior o diâmetro cinético, menor a sua permeabilidade (Yampolskii *et al.*, 2006), conforme Figura 7. O diâmetro cinético de um gás é definido como a distância intermolecular de aproximação máxima entre duas moléculas que colidem inicialmente com zero de energia cinética. O tamanho, forma e interação dipolo-dipolo da molécula interferem no diâmetro (Chen *et al.*, 1994).

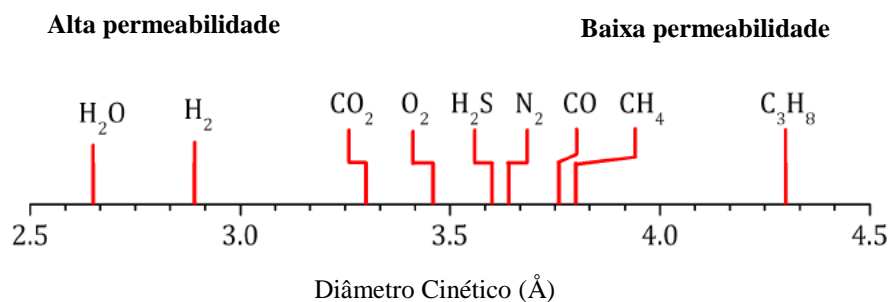


Figura 7 – Ordem de permeabilidade de acordo com o diâmetro cinético dos gases (David, 2012).

Os polímeros elastoméricos são flexíveis e leves, sua operação ocorre acima da T_g . Possuem características opostas aos vítreos, ou seja, apresentam alta mobilidade segmental das cadeias e tempo de relaxação baixo (Bastani *et al.*, 2013). A permeabilidade do gás através desse tipo de polímero ocorre pela ordem de condensabilidade (ponto de ebulição), ou seja, quanto maior a temperatura crítica do gás, maior a sua permeabilidade, conforme a escala representada na Figura 8.

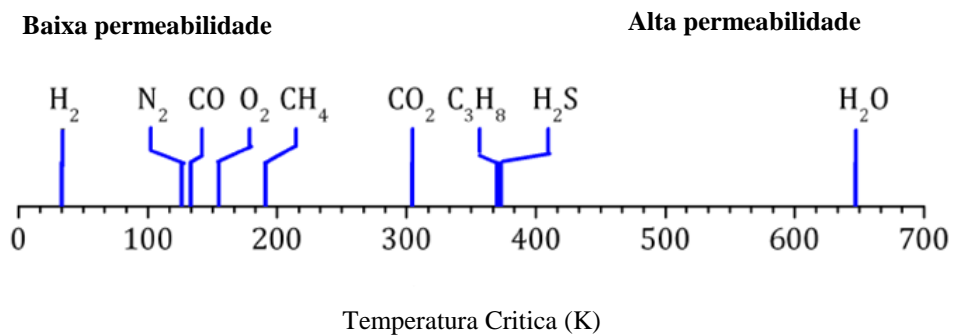


Figura 8 – Temperatura crítica de alguns gases em acordo com a permeabilidade (David, 2012).

A seletividade e permeabilidade da membrana determinam a eficácia do processo de separação de gás, sendo assim, faz-se necessário um estudo minucioso das propriedades de transporte dos permeantes nos polímeros.

Em membranas densas, sem presença de defeitos na pele, o transporte de gases ocorre de acordo com o mecanismo de sorção-difusão. Dois fatores decorrem a separação, um termodinâmico – solubilidade e outro cinético – mobilidade dos permeantes na matriz polimérica (Baker, 2012 e Qiu, 2009).

Entre as estruturas químicas do polímero utilizado para preparar membranas densas encontram-se vazios devido à mobilidade das cadeias na rede polimérica, as quais permitem a penetração das moléculas de gás de um lado a outro (Qiu, 2009). Neste mecanismo, a permeação dos gases através do filme consiste em três etapas: (1) – Sorção da molécula de gás; (2) – Difusão da molécula de gás; (3) – Dessorção no lado de menor pressão, conforme

representado nas Figuras 9 e 10. O permeado interage com o material da membrana e se difunde, reduzindo o gradiente de concentração.

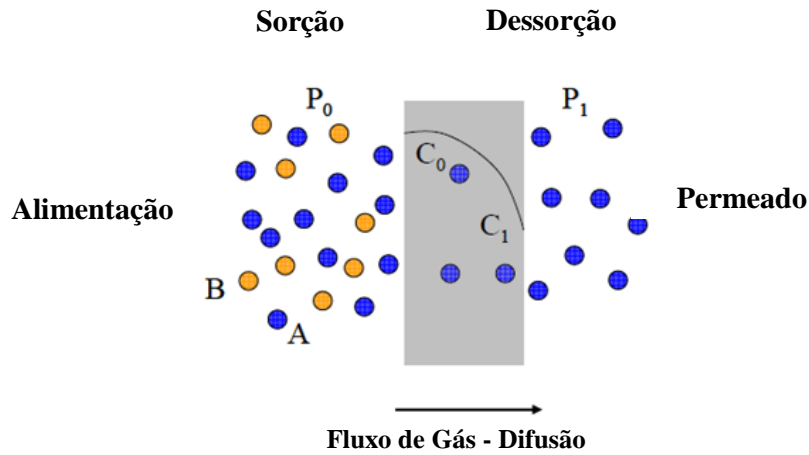


Figura 9 – Representação esquemática do transporte macroscópico do gás através da membrana densa (Adaptado de Qiu, 2009).

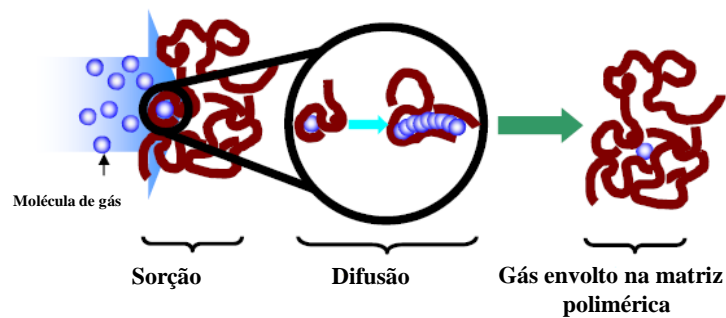


Figura 10 – Representação esquemática do transporte microscópico do gás através da membrana densa (Qiu, 2009).

2.4 MODELO DE TRANSPORTE

2.4.1 Permeabilidade e Seletividade

Para que ocorra o transporte do gás na membrana, é necessária a ação de uma força, que é o gradiente de potencial químico, resultante da diferença de pressão entre os lados da

membrana. Sendo assim o fluxo, J_i ($g/cm^2 \cdot s$), de um componente, i , é descrito pela equação 2.1:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.1)$$

Onde $d\mu_i / dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i e L_i é o coeficiente de proporcionalidade. Restringindo a força motriz aos gradientes de pressão e concentração, o potencial químico pode ser descrito conforme a Equação 2.2.

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + \vartheta_i dp \quad (2.2)$$

Onde n_i é a fração molar (mol/mol) do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade que relaciona a fração molar com a atividade, p é a pressão e ϑ_i o volume molar do componente i . Em casos em que a fase é incompressível, tais como membranas líquidas e sólidas, o volume molar não se altera, sendo que a equação 2.2 apresenta uma nova forma em relação à concentração e pressão, dada pela Equação 2.3.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + \vartheta_i (p - p_i^0) \quad (2.3)$$

Onde, μ_i^0 é o potencial químico padrão na pressão de referência p_i^0 .

Em caso de gases compressíveis, o volume molar varia com a pressão. Usando a lei de gases ideais e integrando a equação 2.2, resulta na Equação 2.4:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^0} \quad (2.4)$$

Para garantir que o potencial químico padrão seja idêntico entre as equações 2.3 e 2.4, a pressão de referência é definida como pressão de saturação de i , P_{isat} . Reescrevendo as equações 2.3 e 2.4, obtemos a equação 2.5, para permeado na membrana.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_{isat}) \quad (2.5)$$

Para permeado na fase gasosa, temos a equação 2.6:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_{isat}} \quad (2.6)$$

O modelo de sorção-difusão pressupõe que a pressão aplicada através de uma membrana densa seja constante em toda a membrana no valor mais elevado e que o gradiente de potencial químico seja expresso como gradiente de concentração, conforme observado na Figura 11 (Baker, 2006).

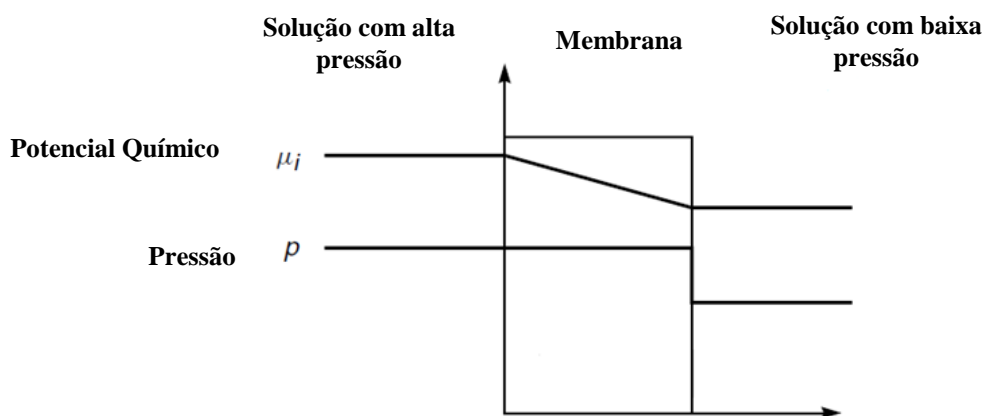


Figura 11 – Permeação de um dos componentes sob pressão, conforme modelo sorção-difusão (adaptado de Baker, 2006).

Considerando que os potenciais químicos da interface membrana e da espécie na fase gasosa são iguais, resulta na Equação 2.7;

$$\mu_i^0 = \mu_{i(m)}^0 \quad (2.7)$$

Substituindo as equações 2.5 e 2.6 na equação 2.7, tem-se a Equação 2.8:

$$\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^0 n_i^0) + RT \ln \frac{p}{p_{isat}} = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i(m)}^0 n_{i(m)}^0) + \vartheta_i(p - p_{isat}) \quad (2.8)$$

Rearranjando, obtém-se a Equação 2.9:

$$n_{i(m)}^0 = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}} \frac{p_0}{p_{isat}} n_i \exp\left(-\vartheta_i \left(\frac{p - p_{isat}}{RT}\right)\right) \quad (2.9)$$

O termo exponencial da equação acima é muito próximo de um, mesmo quando a pressão p_0 é muito alta. Sendo assim, tem-se a Equação 2.10:

$$n_{i(m)}^0 = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}} p_0 \frac{n_i}{p_{isat}} \quad (2.10)$$

Sendo, $p_0 n_i$ a pressão parcial da espécie i e na alimentação, p_{i0} , a equação anterior pode ser reescrita pela Equação 2.11:

$$n_{i(m)}^0 = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}} \frac{p_{i0}}{p_{isat}} \quad (2.11)$$

Ou, pela Equação 2.12:

$$c_{i(m)}^0 = \frac{m_i \rho_m \gamma_i p_i^0}{\gamma_{i(m)} p_{isat}} \quad (2.12)$$

Reorganizando a equação, o termo $m_i \rho_m \gamma_i / \gamma_{i(m)} \cdot p_{isat}$ é definido como coeficiente de sorção, S . A concentração na interface alimentação/membrana pode ser descrito pela Equação 2.13:

$$c_{i(m)}^0 = S \cdot p_i^0 \quad (2.13)$$

Para a concentração na interface membrana/permeado, tem-se a Equação 2.14:

$$c_{il(m)} = S \cdot p_{il} \quad (2.14)$$

De acordo com a Lei de Fick, dada pela Equação 2.15,

$$J_i = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (2.15)$$

Integrando ao longo da espessura da membrana, tem-se a Equação 2.16:

$$J_i = D \left(\frac{c_{i(m)}^0 - c_{il(m)}}{l} \right) \quad (2.16)$$

Combinado as equações 2.13 e 2.14 com a equação 2.16, resulta na Equação 2.17:

$$J_i = D.S \left(\frac{p_{i(m)}^0 - p_{il(m)}}{l} \right) \quad (2.17)$$

Onde podemos definir l como espessura e $D.S$ a permeabilidade, P , do componente i , Equação 2.18.

$$J_i = P_i \left(\frac{p_{i(m)}^0 - p_{il(m)}}{l} \right) \quad (2.18)$$

A equação 2.18 é utilizada para mensurar a permeação de gás em membranas. Onde a unidade utilizada para P_i é o 1 Barrer equivale a $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (CNTTP)cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$.

Quando a pressão no lado do permeado é baixa, a permeabilidade pode ser expressa pela Equação 2.19;

$$P = [D][S] \quad (2.19)$$

A eficiência de separação de uma membrana é descrita em termos de um fator de separação α_{AB} , que também pode ser chamado de seletividade. Para uma mistura binária gasosa, o fator de separação para o componente A em relação ao componente B, é definido pela Equação 2.20:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/(1 - y_A)}{x_A/(1 - x_A)} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2.20)$$

Onde x_i e y_i referem-se às frações molares do componente i na fase gasosa na alimentação e no permeado, respectivamente. Para uma mistura gasosa binária, a composição do gás pode ser expressa com o fluxo de gás, conforme as Equações 2.21 e 2.22:

$$y_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (2.21)$$

$$y_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (2.22)$$

Substituindo as Equações 2.21e 2.22 na Equação 2.1, tem-se a Equação 2.23:

$$\alpha_{AB} = \frac{N_A/N_B}{x_A/x_B} \quad (2.23)$$

Substituindo a Equação 2.23 na Equação 2.24, temos:

$$\alpha_{AB} = \left(\frac{P_A}{P_B} \right) \left(\frac{\Delta p_A/x_A}{\Delta p_B/x_B} \right) \quad (2.24)$$

Onde P_i é a permeabilidade do componente i puro e Δp_i é a diferença de pressão parcial. Quando a pressão de saída é desprezível em relação à pressão da alimentação, o fator de separação pode ser expresso como a razão de permeabilidades, conforme a Equação 2.25.

$$\alpha_{AB} \equiv \frac{P_A}{P_B} \quad (2.25)$$

Onde α_{AB} é a seletividade ideal. Em aplicações típicas de separação, a pressão a jusante não é desprezível. No entanto, a seletividade ideal tem sido utilizada para estimar a separação das misturas de gases. Apresenta-se, na Equação 2.26, o efeito da seletividade em relação à solubilidade e à difusividade dos gases.

$$\alpha_{AB} = \left[\frac{D_A}{D_B} \right] \left[\frac{S_A}{S_B} \right] \quad (2.26)$$

2.4.2 Fatores que afetam a separação de gases

Vários fatores podem interferir no transporte de gás por membranas, principalmente a temperatura, volume livre e plastificação.

2.4.2.1 Temperatura

A temperatura também influencia fortemente a difusão dos penetrantes, alterando a mobilidade segmental das cadeias poliméricas e conseqüentemente, o coeficiente de difusão cuja dependência geralmente segue a relação de van't Hoff-Arrhenius, apresentada na Equação 2.27 (Raharjo *et al.*, 2007).

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (2.27)$$

A permeação e solubilidade podem ser descritas pelas Equações 2.28 e 2.29:

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (2.28)$$

e,

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (2.29)$$

Onde E_p e E_D são as energias de ativação para permeação e difusão, respectivamente, ΔH_s é o calor de sorção do penetrante no polímero e D_0 , S_0 , P_0 são fatores pré-exponenciais. Quanto maior a temperatura, maior o coeficiente de difusão e menor o coeficiente de sorção.

2.4.2.2 Volume Livre

O volume livre (VL) é um parâmetro que relaciona as propriedades de transporte com a estrutura química do material (Yampolskii *et al.*, 2006). Os polímeros possuem longas cadeias sinuosas, as quais originam cavidades na matriz polimérica, a soma dessas cavidades é denominada volume livre. A soma do volume ocupado pelas macromoléculas e o volume livre entre elas, é denominado volume específico (recíproco a densidade do polímero).

Quando o volume específico aumenta com a temperatura abaixo da T_g , o volume livre permanece aproximadamente constante, conforme Figura 12.

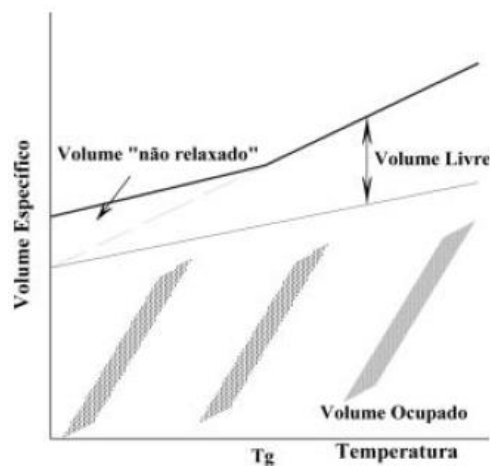


Figura 12 – Variação do volume específico com a temperatura (Habert *et al.*, 2006).

O modelo de Cohene-Turnbull prevê que o coeficiente de difusão aumenta, com o aumento do volume livre (Sanders, 2013), a relação pode ser verificada na Equação 2.30.

$$D = A \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{FFV}\right) \quad (2.30)$$

Onde A é a constante do fator geométrico, diâmetro molecular, velocidade cinética do gás, u^* parâmetro relacionado ao tamanho da molécula do gás, γ fator que restringe à recontagem do volume livre e FFV a fração de volume livre.

A fração de volume livre (FFV) pode ser calculada com a diferença do volume específico experimental V (cm^3/g) e o volume teórico V_0 (cm^3/g) ocupado pelas cadeias poliméricas, conforme a Equação 2.31.

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (2.31)$$

2.4.2.3 Plastificação

A plastificação é outro fator que afeta a permeabilidade do gás na matriz polimérica. Esse fenômeno é típico quando o permeante é o gás CO_2 . Consiste em um aumento da permeabilidade do CO_2 em função da pressão e uma queda na seletividade, devido às tensões de inchamento na rede do polímero e redução da interação entre os segmentos adjacentes das cadeias (Ismail *et al.*, 2002).

2.5 POLÍMERO

2.5.1 Silicone

Os silicones são compostos semi-orgânicos sintéticos. Esse termo silicone é muito utilizado para descrever os polímeros resultantes das formulações industriais que apresentam a cadeia básica formada de átomos alternados de silício e oxigênio (Mano *et al.*, 1999).

A fórmula química geral é $(R_2SiO)_n$, onde R é um grupo orgânico que pode ser um radical metil, etil ou fenil. Assim, esses materiais são constituídos de um esqueleto inorgânico silício-oxigênio (-Si-O-Si-O-Si-O-) com grupos laterais orgânicos ligados aos átomos de silício (Mano *et al.*, 1999; Fernandes, 2009).

Os polímeros de silicone, de acordo com a sua estrutura básica, podem ser divididos em vários tipos, tais como os clorosilanos e os clorometilsilanos conforme apresentado na Figura 13.

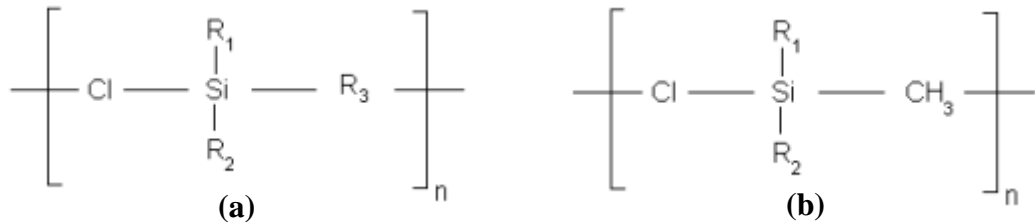


Figura 13 - Estrutura básica dos silicones: (a) clorosilano; (b) clorometilsilano.

Tem-se também o grupo dos silanos organofuncionais, com a estrutura básica $R_nSi(OR)_{4-n}$, onde R pode ser um radical alquila, arila ou um grupo funcional e OR pode ser um grupo metóxi, epóxi ou acetóxi (Mano *et al.*, 1999; Fernandes, 2009).

Polidimetilsiloxano (PDMS)

Entre os diversos tipos de silicone disponíveis, o mais conhecido é o poli(dimetilsiloxano), PDMS, que apresenta cadeia linear de átomos de silício e oxigênio alternados (siloxanas) com dois radicais metila ($\square CH_3$) ligados aos átomos de silício conforme apresentado na Figura 14.

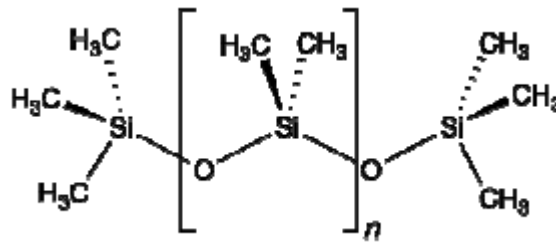


Figura 14 - Estrutura do poli(dimetilsiloxano), PDMS.

A estrutura cristalina do PDMS, determinada por meio de ensaios de difração de raios X, possui uma conformação helicoidal quádrupla com quatro monômeros presentes por volta e uma distância de repetição de 12 Å em uma célula unitária tetragonal, conforme o modelo esquemático apresentado na Figura 15 (Fernandes, 2009; Costa, 2012).

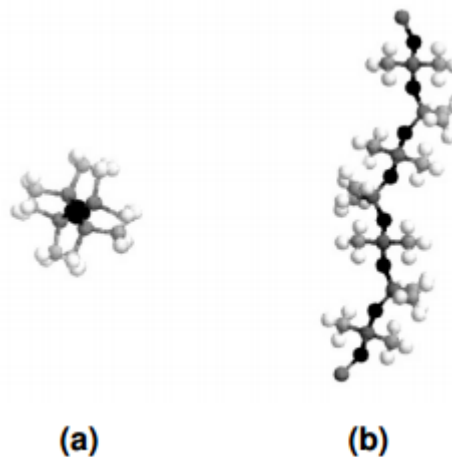


Figura 15 - Modelo esquemático da cadeia do PDMS: (a) vista superior; (b) vista lateral (Fernandes, 2009).

O PDMS é o polímero que apresenta maior permeabilidade, devido à distância segmental de sua estrutura e à baixa energia rotacional dos grupos metila ligados ao (-Si-O-). Em 2010, Sadrzadeh e colaboradores investigaram as propriedades de transporte em filmes densos de PDMS, eles observaram que entre os gases testados os mais solúveis são o CO₂ e C₃H₈ (Sadrzadeh *et al.*, 2010). Porém, o PDMS apresenta baixa capacidade de separar moléculas pequenas e possui resistência mecânica reduzida, restringindo assim a sua aplicação na separação de gases. No entanto, vários estudos são desenvolvidos com intuito de melhorar o desempenho desse material (Park, 2004; Scholes *et al.*, 2012).

Entre eles, podemos destacar os estudos que têm por objetivo a incorporação de materiais inorgânicos ou orgânicos na matriz e a junção de polímeros com propriedades distintas, com intuito de melhorar o coeficiente de transporte dos gases. Em 2007, Brandão e colaboradores adicionaram paládio à matriz polimérica de PDMS, com o objetivo de aumentar a tortuosidade da membrana (Brandão *et al.*, 2007).

Em 2011, Nour e colaboradores adicionaram pó de carvão ao PDMS para melhorar a estabilidade e a seletividade do par H_2/CH_4 (Nour *et al.* 2011). Membranas de polidimetil(siloxano) e poli(éter-sulfona), PDMS/PES, foram fabricadas e estudadas por Sadrzadeh e colaboradores em 2009. Eles observaram que o aumento da temperatura aumentou a permeabilidade dos gases CO_2 e CH_4 (Sadrzadeh *et al.*, 2009).

Desse modo, observa-se a importância do PDMS no meio científico, pelas características físicas e químicas deste material. Outros pontos positivos para sua utilização são: baixo custo, fácil moldagem e toxicidade baixa.

2.6 CARGA

A escolha da carga utilizada para dispersão na matriz a ser trabalhada, baseia-se nas aplicações e propriedades desejadas e no custo envolvido. Diversos tipos de nanocargas podem ser utilizadas, dentre as mais estudadas e aplicadas estão a zeólita, sílica, alumina, carbono de peneira molecular e nanotubo de carbono (Gomes *et al.*, 2005).

Existem três tipos de nanocargas: tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais, com dimensões inferiores a 100 nm. Desse modo, elas podem ser classificadas em três categorias, nanopartículas, nanotubos e nanocamadas, conforme ilustrado na Figura 16:

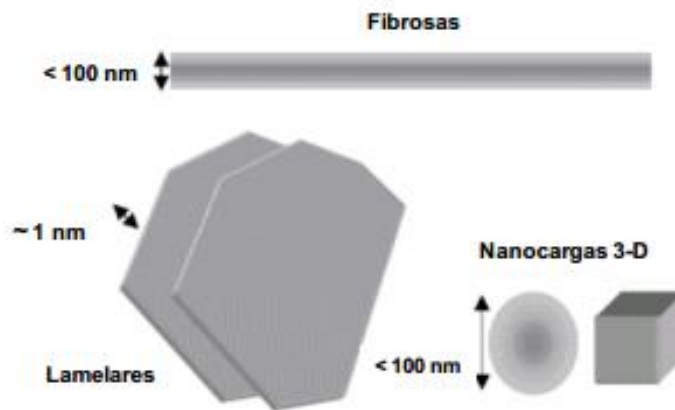


Figura 16 - Geometria das nanocargas.

A adição de materiais nanométricos em uma matriz base melhora as propriedades físicas do material, sendo elas: tenacidade, estabilidade térmica, dureza (Astrom, 1997). Essa melhora é proporcionada pela elevada área superficial da carga em nanoescala por unidade de volume da matriz, aumentando assim, os vários pontos disponíveis para interação (Goettler *et al.*, 2007).

2.6.1 Nanotubo de Carbono MWNTC

O carbono é um elemento abundante presente em quase toda matéria viva existente na terra. Possui 4 elétrons de valência, apresenta facilidade de interação e formas alotrópicas. Até 1985, eram conhecidas somente duas formas alotrópicas, sendo grafite e diamante, conforme Figura 17 (Trindade, 2011).

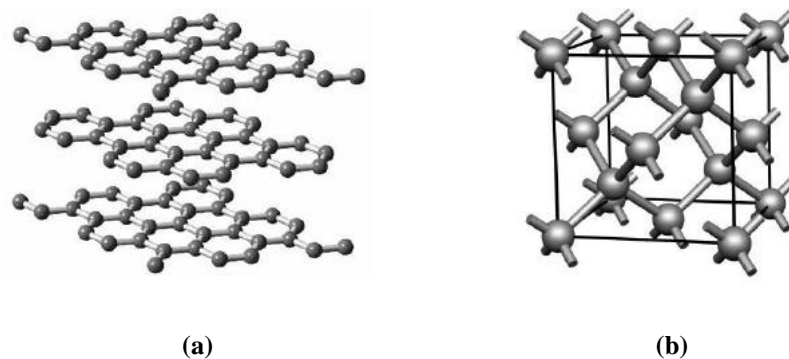


Figura 17 – Representação estrutural das moléculas alotrópicas do carbono (a) Grafite (b) Diamante.

A partir dos anos 80, foi descoberta uma nova forma alotrópica do carbono denominado fulereno, composto por 60 átomos de carbono. Essa descoberta incentivou novos estudos de métodos sintéticos, funcionalização e propriedades relacionadas ao carbono puro. Em 1991, o físico japonês S.Iijima descobriu uma nova conformação do carbono, o Nanotubo de Carbono (NTC), Figuras 18 e 19, revolucionando assim o meio científico. Desde então, vários estudos vêm sendo desenvolvidos tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, o número de publicações anuais aumentou exponencialmente, como pode ser verificado na Figura 20.

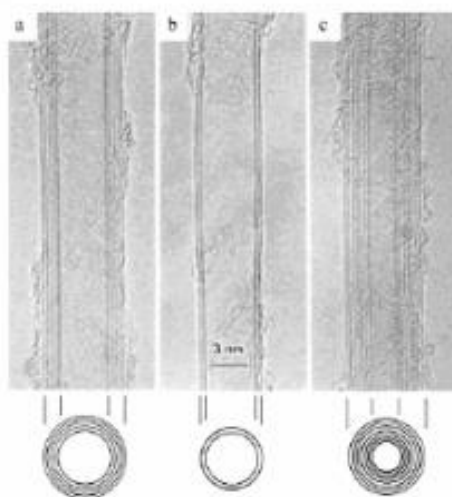


Figura 18 - Imagem obtida por Iijima dos nanotubos de carbono por microscopia eletrônica de transmissão. (Iijima, 1991).

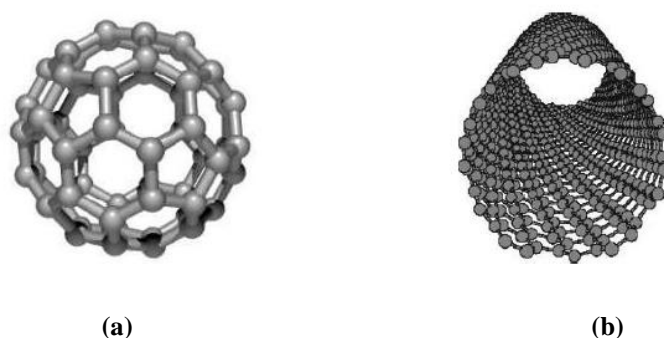


Figura 19 – Representação alotrópica do: (a) Fulereno (b) Nanotubo de carbono

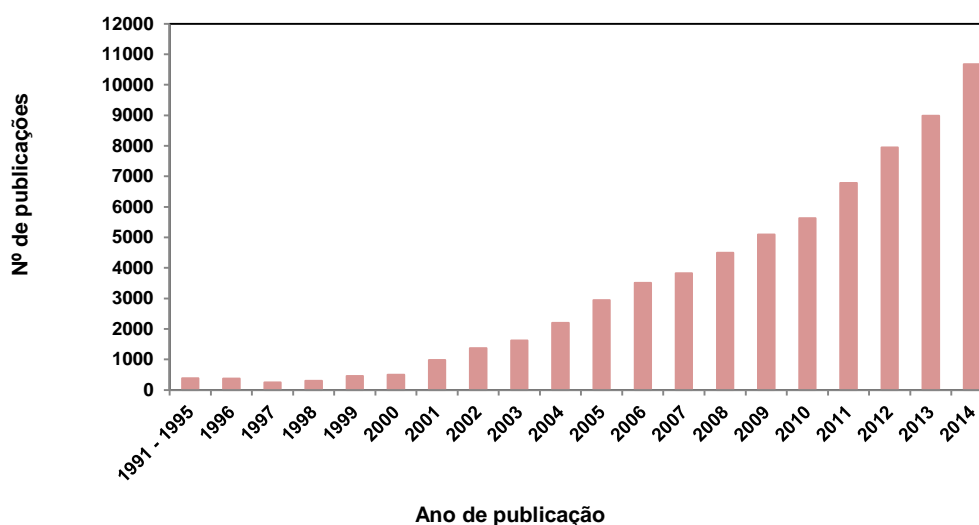


Figura 20 - Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com os nanotubos de carbono desde sua descoberta em 1991. Fonte: Pesquisa feita no Science Direct em dezembro de 2014.

Os NTC são tubos cilíndricos ocos com diâmetros que podem variar de 1 a 100 nm, formados pelo tipo de hibridização sp^2 , constituído por uma ou por múltiplas folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica e cilíndrica, conforme representado na Figura 21 (Iijima, 1991; Britz e Khlobystov, 2006; Qiu, 2009).

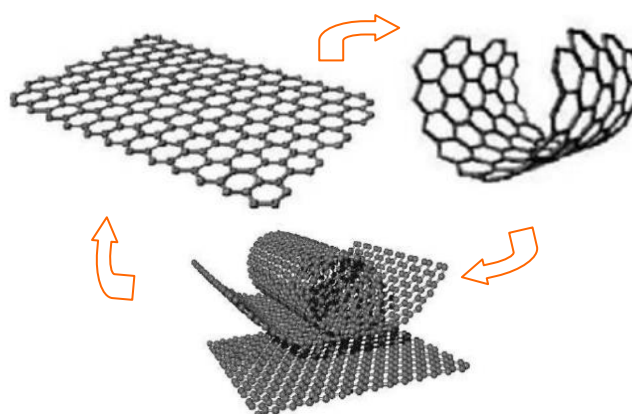


Figura 21 - Representação esquemática da construção dos nanotubos de carbono através enrolamento de uma folha de grafeno (adaptado Qiu, 2009)

Os nanotubos formados por uma única folha de grafeno são denominados nanotubos de monocamada (do inglês, single-wall carbon nanotubes ou SWNT), enquanto que aqueles formados por vários tubos concêntricos de grafeno são denominados de nanotubos de multicamadas (do inglês, multi-wall carbon nanotubes ou MWNT).

O NTC é considerado o material do século 21, devido às propriedades mecânicas, elétricas e ópticas funcionais (Qiu, 2009). Simulações prevêem que o NTC pode ser um material de enchimento eficiente numa matriz polimérica para fabricação de MMMs, por apresentarem resultados de difusividade expressivos (Sangil *et al.*, 2006). Skoulidas realizou simulações atomísticas com os gases H₂ e CH₄, considerando o SWNTC e zeólita como material de enchimento da matriz polimérica, essa comparação foi considerada devido à proximidade do tamanho de poros. Observou-se que SWNTC contribui para uma melhor difusibilidade do gás, comprovando a eficácia do processo (Skoulidas *et al.*, 2002).

2.6.2 Membranas de Matriz Mista (MMM)

Membranas de matriz mista, MMMs, são sistemas sólido-sólido compostos por uma fase dispersa inorgânica ou orgânica em uma matriz polimérica. Este tipo de membrana reúne num mesmo produto materiais com propriedades distintas e possui potencial para alcançar permeabilidade e seletividade elevadas em comparação com as membranas poliméricas já existentes. A primeira investigação de MMMs para separação de gás foi relatada em 1970, com a descoberta do efeito de difusão retardado para os gases CO₂ e CH₄, quando adicionada zeólita 5-A ao polidimetilsiloxano, PDMS (Bastani *et al.*, 2013).

Materiais porosos e não porosos são usados na fabricação de MMMs. Materiais porosos têm o efeito de peneira molecular, separando os gases por tamanho ou forma; porém, quando o tamanho do poro é significativamente maior que o tamanho da molécula, o mecanismo de Knudsen deve ser considerado. Já os materiais não porosos causam a diminuição da difusão das moléculas maiores e aumento da tortuosidade na matriz. Porém, a presença de material inorgânico ou orgânico de menor tamanho, ou seja, material nanométrico, pode aumentar o volume de vazios por perturbar as cadeias poliméricas, resultando em maior difusão de gás,

criando caminhos preferenciais na estrutura (Bastani *et al.*, 2013). A Figura 22 mostra o mecanismo de separação típico de um par de gases usando MMMs, onde em amarelo temos a matriz polimerica, em cinza o material nanometrico que facilita o transporte de um par gasoso que neste caso e representado pela molécula em vermelho.

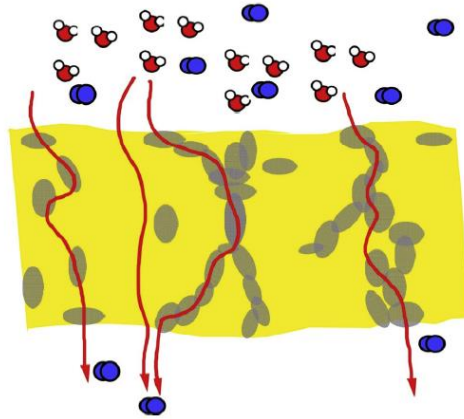


Figura 22 – Mecanismo de separação usando membranas de matriz mista (MMMs) (Rezakazemi *et al.*, 2014).

Maxwell descreveu um modelo que prevê o desempenho das MMMs, conforme equação 2.32 (Zimmerman *et al.*, 1997).

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{P_D + 2P_c - 2\phi_D(P_C - P_D)}{P_D + 2P_c + \phi_D(P_C - P_D)} \right] \quad (2.32)$$

Onde P_{eff} é a permeabilidade efetiva, ϕ é a fração de volume livre, P é a permeabilidade de cada componente e os subscritos D e C referem-se às fases dispersas e contínuas, respectivamente.

Durante as últimas décadas, várias soluções têm sido propostas para aumentar o desempenho de membranas poliméricas. Polímeros têm sido modificados com diferentes concentrações de materiais nanométricos, sendo eles zeólita, peneira molecular de carbono (PMC), sílica, óxidos metálicos, nanotubo de carbono, MOFs (metal organic frameworks), grafeno ou materiais esféricos (Rezakazemi *et al.*, 2014; Scholes *et al.*, 2012, Rezakazemi *et al.*, 2011, Datta e Sen, 2006).

Os polímeros mais utilizados e descritos pela literatura para a preparação de MMM são a PPEES, poly (1,4-fenileno-éter-éter-sulfona), PVAc, poli(acetato de vinila), polieterimida, PFA polímeros perfluoroalcóxi, PBI (polibenzimidazolio), PDMS (polidimetilsiloxano), PMPs, poli(metilfenilsiloxano), 6FDA – DAM (2,2-Di (3,4 - carboxifenil) hexafluoropropano dianidrido - diaminomesitileno), PSF, polissulfona e o PLA, poli(ácido láctico) (Rezakazemi *et al.*,2014).

As MMMs para separação de CO₂/CH₄ têm despertado grande interesse devido à grande necessidade de se obter um gás natural de qualidade. No entanto, vários pesquisadores se empenharam em desenvolver membranas de baixo custo e de qualidade (Vu, 2001; Anson *et al.*, 2004; Venna, 2009; Zou, 2011; Basu *et al.*, 2011; Chen, 2012; Cakal, 2012; Rezakazemi *et al.*,2014).

Em 2006, Kim e colaboradores desenvolveram um trabalho no qual eles utilizavam uma mistura de dois polímeros: a poliimida e o polidimetilsiloxano com MWNTC para preparar as MMMs. Os resultados de permeabilidade e seletividade são apresentados na Tabela 3. Observou-se que houve um aumento na permeabilidade e um decréscimo na seletividade. Em 2013, Nour e colaboradores apresentaram uma MMM utilizando polidimetilsiloxano e MWNTC para separação de H₂ e CH₄. Observou-se a eficiência dessa membrana para utilização na separação de gases, porém o trabalho não apresenta valores de permeabilidade e seletividade para cada gás.

Tabela 3 – Trabalhos publicados na literatura utilizando PDMS e MWNTC para o preparo de membranas de matriz mista.

Material	Carga (%)	P _{CO2} (Barrer)	P _{CO2} /P _{CH4}	Referência
Poli(imidasiloxano)	0	166.02	5,6	Kim <i>et al.</i> , 2006
Poli(imidasiloxano)/MWNTC	2	190.67	5,58	
Poli(imidasiloxano)/MWNTC	10	191.30	5,21	
Polidimetilsiloxano/MWNTC	1	-	-	Nour <i>et al.</i> ,2013
	5	-	-	
	10	-	-	

Os resultados obtidos nos trabalhos discutidos anteriormente mostram que há poucas informações referentes à dispersão de NTC em PDMS. Não se sabe o efeito da nanocarga sobre a estrutura polimérica do PDMS, se de fato ele contribui para uma melhor difusão dos gases. Desde modo, este trabalho propõe avaliar as propriedades de transporte, sendo elas, permeabilidade e seletividade dos filmes de PDMS com nanotubo de carbono, tendo em vista a carência de informações relevantes sobre o mecanismo de transporte, propriedades térmicas e característica química da membrana final.

3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.1 ESPECTROSCOPIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRONS (EVMP)

A espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP) é a técnica de maior sensibilidade para detecção de volumes livres de uma matriz polimérica. Esse sistema consiste na medida do tempo de vida individual dos vários e^+ (pósitrons), dos quais os sinais são registrados, desde o seu nascimento até a sua aniquilação com os e^- (elétrons) do meio onde os e^+ são implantados.

Os espectros de tempos de vida típicos obtidos revelam predominantemente três componentes. Componente A associada ao tempo de vida mais curto *p*-Os, τ_1 , a componente intermediária as aniquilações do e^+ livre, τ_2 , e a componente mais longa associada ao o-Ps, τ_3 , ou *pickoff* (Marques, 2010; Jean *et al.*, 2008). Cada τ_i tem uma intensidade I_i correspondente, sendo que o valor relativo à I_i indica o número de aniquilações que ocorrem com um tempo de vida médio, ou seja, é um indicativo da concentração de cavidades no material (Marques, 2010).

Os valores da terceira componente são os que apresentam maior interesse para medidas relacionadas a polímeros. O o-ps encontra-se confinado dentro de uma esfera rígida de raio esférico (R), utilizando o modelo de *Tao-Eldrup*, para calcular o volume livre pela Equação 3.1, tem-se:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (3.1)$$

Onde τ_3 e R são expressos em ns e nm, respectivamente, o ΔR constitui a espessura de camada de elétrons empíricos (0,166 nm).

O volume do buraco (V_f) e a fração de volume molar (f_v) são expressos pelas Equações 3.2 e 3.3:

$$V_f = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (3.2)$$

$$f_v = CV_f i_3 \quad (3.3)$$

Onde I_3 (%) é a intensidade de o-Ps e C é uma constante.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria de raios-X é uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos de grande importância para a ciência de materiais, geociência, engenharia química, metalúrgica e de minas. De acordo com a teoria eletromagnética, o raio refletido por uma superfície regular forma um plano onde o ângulo de incidência é o mesmo da reflexão (Callister, 2008).

De acordo com Bragg, para que ocorra interferência construtiva entre raios incidentes paralelos, a diferença do caminho óptico deve ser igual ao número inteiro do comprimento de onda, conforme apresentado na equação 3.4 (Callister, 2008).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.4)$$

Sendo d distância entre camadas atômicas em um cristal hkl (índice de Miller), λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente, n se refere a um número inteiro e θ é o ângulo de incidência do raios-X, medido entre o feixe incidente e o plano cristalino (Callister, 2008).

Os feixes de incidência estão paralelos até atingir a camada no átomo representado pela letra z, quando outro feixe incide até atingir a camada onde será espalhado pelo átomo B conforme

Figura 23, sendo uma distância extra $AB + BC$ que deve ser múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) para que as fases dos dois feixes sejam as mesmas, conforme Equação 3.5.

$$n\lambda = AB + BC \quad (3.5)$$

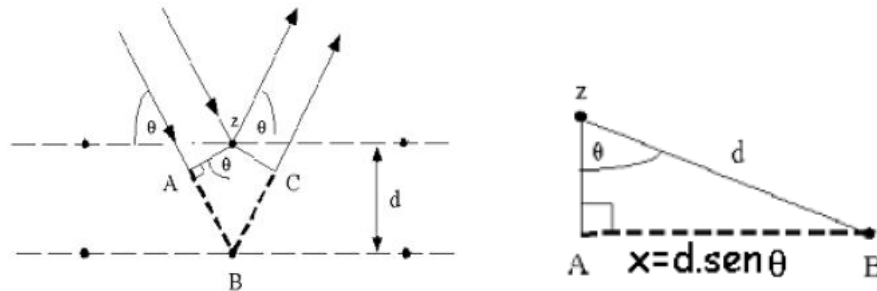


Figura 23 – Representação do caminho óptico entre planos sucessivos.

Os raios saem da fonte, atravessam as fendas soller e divergente e irradiam a superfície da amostra. Em seguida, os raios se difratam em um determinado ângulo (2θ) e se convergem para a fenda receptora. Entre a fenda receptora pode-se adaptar outras fendas de soller e espalhamento. A sequência é representada pela Figura 24, pelas letras L,G,B,C,D,E,F e T respectivamente.

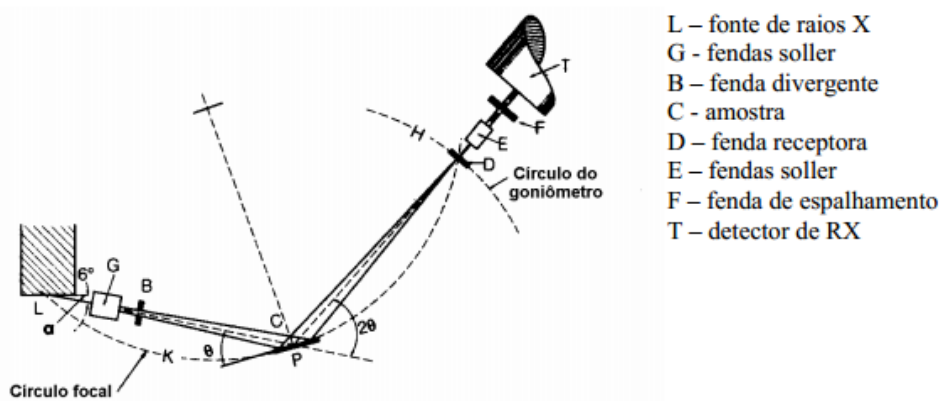


Figura 24 – Representação esquemática de um difratômetro de raio X.

3.3 ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia é a parte da ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que um dos seus objetivos é a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas, a qual também nos permite obter informações sobre a estrutura molecular e as ligações químicas. Nas moléculas, a região espectral na qual as transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Sendo assim, a energia total de uma molécula é a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional conforme a equação 3.6 (Sala, 1995).

$$E_{\text{total}} = E_{\text{Eletrônica}} + E_{\text{Vibracional}} + E_{\text{Rotacional}} \quad (3.5)$$

A energia eletrônica aparece na região do ultravioleta e da luz visível, a energia vibracional na região do infravermelho e a energia rotacional na região da microonda. Quando se compara os níveis energéticos de uma molécula, observam-se valores bem distintos, sendo assim, cada espectro pode ser estudado separadamente. O desacoplamento dos movimentos do núcleo e elétrons em uma ligação química, conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer, resultante da grande diferença entre as massas do núcleo e elétrons, indica que o movimento dos elétrons é maior que o movimento vibracional do núcleo. Sendo assim, a posição do núcleo pode ser considerada fixa durante a transição eletrônica e durante o movimento do núcleo uma distribuição média dos elétrons pode ser considerada. No entanto, a interação da radiação com o movimento vibracional do núcleo origina os espectros vibracionais no infravermelho e no Raman (Couto, 1981).

3.3.1 *Espectroscopia Infravermelho*

A espectroscopia no infravermelho atualmente é uma das mais importantes técnicas analíticas à disposição dos cientistas, baseadas nas vibrações dos átomos de uma molécula. O espectro é obtido pela passagem da radiação infravermelha através de uma amostra, as moléculas interagem com a radiação eletromagnética, absorvendo esta energia, que é convertida em

vibrações e/ou rotações moleculares. As bandas de vibração são utilizadas na identificação dos compostos, especialmente aquelas situadas entre 4000 e 600cm^{-1} (Skoog *et al.*, 2008).

3.3.2 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica a qual uma fonte monocromática de luz ao atingir um objeto, é espalhada por ele gerando luz de mesma energia (Espalhamento elástico ou de Rayleigh) ou energia diferente da incidente (Espalhamento inelástico ou Raman). Sendo que no segundo caso, é possível extrair informações importantes sobre a composição química do objeto, através dessa diferença de energia (Faria *et al.*, 1997). O espalhamento Raman é descrito na Figura 25.

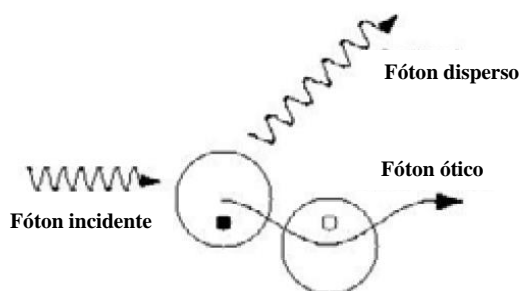


Figura 25 – Espalhamento Raman.

Na prática, uma pequena área do material é iluminada com um feixe de radiação a laser de baixa potência, ao incidir ocorre espalhamento em todas as direções. Uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, ou seja, a frequência ou comprimento de onda é diferente da incidente. A radiação espalhada é coletada por um microscópio óptico. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir informações sobre a estrutura química do material (Sala, 1995).

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para caracterizar material carbonosos, é possível avaliar com exatidão o grau de cristalinidade pelo formato das bandas obtidas. Sendo que, quanto mais larga linha do espectro Raman, mais amorfo é o material (Lobo *et al.*, 2005).

Para os materiais grafíticos, como os nanotubos de carbono, há três bandas características no espectro Raman para energia de excitação no infravermelho, as bandas D, G e G'. A banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é o modo de primeira ordem com simetria E_{2g} no plano do grafite, a banda G' (2500 a 2700 cm^{-1}) equivale ao segundo harmônico da banda D, as bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600 a 1630 cm^{-1}) (Lobo, 2005). No caso do nanotubo de carbono, apresentam também o modo de respiração radial (RBM) de baixa frequência (100 a 600 cm^{-1}) que está diretamente relacionada com o diâmetro do nanotubo (Belin e Epron, 2005).

3.4 SISTEMA PARA MEDIÇÃO DE PERMEABILIDADE

O método *time-lag* é amplamente utilizado para medição do coeficiente de permeabilidade e difusão. Essa técnica foi proposta em 1920 por Dayanes e aprimorada em 1939 por Barrer. Consiste em evacuar as duas faces da membrana, em um período para a remoção dos gases residuais dissolvidos na membrana. No tempo zero ($t=0$) a parte superior da membrana é alimentada por uma pressão ($p=x$). Quando inicia a passagem do gás através da membrana, a pressão de saída (inferior) é medida, obtendo assim a variação de pressão pelo tempo. Através da extrapolação da curva no estado estacionário o *time-lag* θ é obtido, a partir daí o coeficiente de difusão pode ser calculado pela equação 3.5, sendo que esta equação se aplica para solubilidade em materiais que seguem o modelo de Henry (Sales, 2008).

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (3.5)$$

Onde D é o coeficiente de difusão, l espessura da membrana e θ *time-lag*. O coeficiente de permeabilidade pode ser calculado a partir da inclinação da reta no estado estacionário, conforme Figura 26.

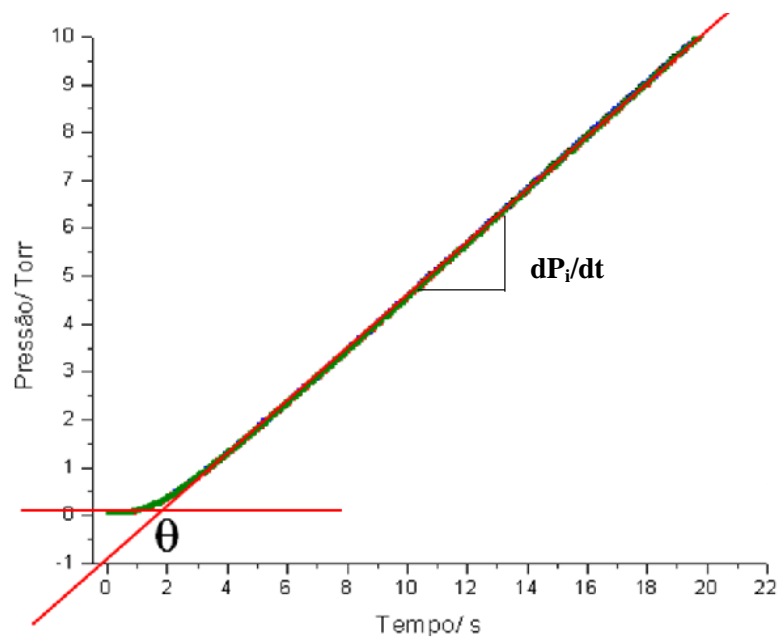


Figura 26 – Gráfico típico obtido por *time-lag* (adaptado de Soares, 2008).

4 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi desenvolver membranas para separação de CO₂ do gás natural. O polímero estudado foi o PDMS, tendo como nanocarga o nanotubo de carbono de múltipla camada.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetos específicos foram:

- ❖ Produzir membranas de PDMS com diferentes teores de nanotubo.
- ❖ Avaliar o efeito da adição de nanotubo nas propriedades do PDMS, tais como resistência térmica, volume livre, cristalinidade e estrutura química.
- ❖ Avaliar o efeito da adição de nanotubo no PDMS sobre a permeabilidade e seletividade aos gases CH₄, CO₂, H₂, N₂ e O₂.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

O polímero de PDMS utilizado foi o Selante de Silicone comercial Polystic de cura acética (Pulvitec). O solvente tolueno P.A. foi adquirido da empresa Synth. Os nanotubos de carbono utilizados foram o NC7000 da empresa Nanocyl, gentilmente doados pelo Laboratório de Materiais do Departamento de Química, ICEX/UFMG. Os gases puros H₂, N₂, O₂, CO₂ e CH₄ foram fornecidos pela empresa White Martins.

5.2 INFORMAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO MATERIAL UTILIZADO

5.2.1 *Nanotubos de carbono – Nanocyl NC7000*

Essa seção apresenta a caracterização dos nanotubos de carbono utilizados nos experimentos. Na Tabela 4, são apresentados o diâmetro médio, comprimento médio, grau de pureza, teor de óxido metálico e área superficial do MWNTC.

Tabela 4 – Propriedades dos nanotubos de carbono (Nanocyl, 2009)

Propriedade	Unidade	Valores	Método de Medição
Diâmetro médio	Nanômetros	9,5	MET
Comprimento Médio	Microns	1,5	MET
Grau de pureza carbono	%	90	TGA
Óxido metálico	%	10	TGA
Área superficial	m²/g	288	BET

Foi realizada a caracterização termogravimétrica da amostra de nanotubo de carbono. Os testes foram realizados em atmosfera de ar sintético, numa vazão de 50 mL/min, com aquecimento de 30°C até 1000°C, na taxa de 10°C/min.

A área superficial dos nanotubos de carbono também foi determinada por fisissorção com nitrogênio gasoso, sendo o resultado analisado pelo modelo de Brunauer, Emmett e Teller,

BET. A amostra de MWNTC foi degaseificada numa câmara de vácuo a 200°C, durante 4 horas. Em seguida, aguardou-se o resfriamento até a temperatura ambiente na câmara a vácuo e a massa foi determinada. Então, a amostra foi inserida na câmara de análise e mergulhada em nitrogênio líquido, a -195,7°C. A partir dos dados de volume de adsorvato e das pressões coletadas, foi possível calcular, a partir da equação de BET (Brunauer, Emmett, Teller) a área superficial da amostra.

5.2.2 Selante de Silicone Polystic de cura acética

Na Tabela 5, encontra-se a descrição da mistura polimérica realizada pelo fornecedor, bem como as concentrações dos polímeros utilizados.

Tabela 5 – Identificação dos elastômeros utilizados na preparação do PDMS (Puvitec, 2013)

Nome Químico	Número CAS	Concentração (Fração mássica)
Metiltriacetoxissilano	4253-34-3	0,2
Etiltriacetoxissilano	17689-77-9	0,2

A Tabela 6 descreve as propriedades físico-químicas da mistura polimérica do PDMS, segundo o fabricante.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do PDMS segundo informações do fabricante (Pulvitec, 2013)

Estado físico	Antes de cura: líquido pastoso Após a cura: Sólido
Forma	Antes da cura: pasta tixotrópica Após a cura: borracha elástica
Cor	Incolor
Odor	Característico
Temperatura de decomposição	> 120° C
Temperatura de transição vítrea	- 124 °C
Ponto de ebulição	Não se aplica (produto sólido após a cura)
Densidade (antes da cura)	0,95 gcm ⁻³

5.3 PREPARO DA MEMBRANA POLIMÉRICA DE PDMS

Pesou-se o silicone em um frasco de polietileno com tampa. Em seguida, adicionou-se tolueno e, com auxílio de uma barra magnética, agitou-se por 1 hora, em temperatura ambiente. Após homogeneização, a solução polimérica foi vertida para uma placa de teflon com bordas de fita crepe. O controle da espessura dos filmes foi realizado pela adição de diferentes camadas de fita nas bordas da placa. A secagem da membrana ocorreu em temperatura ambiente, em torno de 48 horas. A placa com a membrana foi tampada para garantir a evaporação lenta. Após este período, colocou-se o material em estufa por 1 hora, a 120°C para eliminação residual do solvente.

As membranas com MWNTC foram preparadas acrescentado 0,4%; 0,66%; 1,0%; 1,3%; 1,6%; 3,0% e 6,7% de MWNTC em frascos separados e adicionando-se tolueno. O sistema foi agitado por 12 horas e, em seguida, a solução de silicone foi transferida para as suspensões de MWNTC. O sistema resultante foi agitado magneticamente por 20 minutos em temperatura ambiente. A Figura 27 ilustra o procedimento realizado.

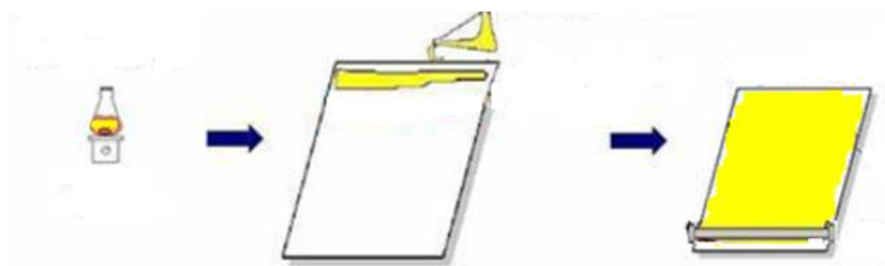


Figura 27– Fases de preparação de Membranas Isotrópicas Densas por evaporação.

5.4 CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS

5.4.1 *Teste de espessura*

As medidas das espessuras das membranas foram realizadas por meio de um micrômetro (Mitutoyo). Foram realizadas 10 medidas em uma área de 50 mm x 50 mm. Foi calculada a média e desvio padrão para cada material.

5.4.2 *Microscopia óptica*

A superfície da membrana foi analisada utilizando o equipamento microscópio óptico estereoscópico (lupa) da marca Leitz/Leica modelo MZ6 com câmera digital Canon Power shot 580. As amostras foram colocadas na base do equipamento e as imagens foram capturadas com 3 mm de aumento.

5.4.3 *Termogravimetria (TG)*

O teste termogravimétrico foi realizado no equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e a programação do forno consistiu em uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C. A massa inicial da amostra foi de aproximadamente 7,5 mg, e a vazão de nitrogênio foi de 50 mL/min.

5.4.4 *Microscopia eletrônica de varredura*

As membranas foram caracterizadas quanto à morfologia por MEV, utilizando o microscópio MEV FEG Quanta 200 FEI. Para análise das seções transversais das amostras, as membranas foram imersas em nitrogênio líquido e com auxílio de uma pinça metálica fragmentadas para

evitar deformações mecânicas. A superfície externa das membranas também foi caracterizada. As amostras foram fixadas em um suporte e recobertas com uma camada de ouro de 30 nm de espessura em uma câmara de metalização (Bal-Tec, modelo MD20), o suporte contendo as amostras foi transferido para o equipamento e foram feitas imagens com diferentes ampliações.

5.4.5 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)

As informações relativas ao volume livre e intensidade foram obtidos por um sistema de coincidência rápido-rápido Ortec, com resolução temporal de 270 ps . As amostras foram preparadas em temperatura ambiente na forma de sanduíche (amostra/fonte ^{22}Na /amostra), sendo a atividade da fonte aproximadamente de 27 microCi. Os espectros experimentais, obtidos no EVMP foram analisados pelo ajuste de n componentes, utilizado o programa Positronfit Extended. A análise forneceu o tempo de vida médio (τ) e a intensidade (I) relativa às espécies positrônicas (o-Ps, Ps e p-Ps) (Sales, 2008). A Figura 28 apresenta um esquema do aparelho utilizado (Qi Ning *et al.*, 2007).

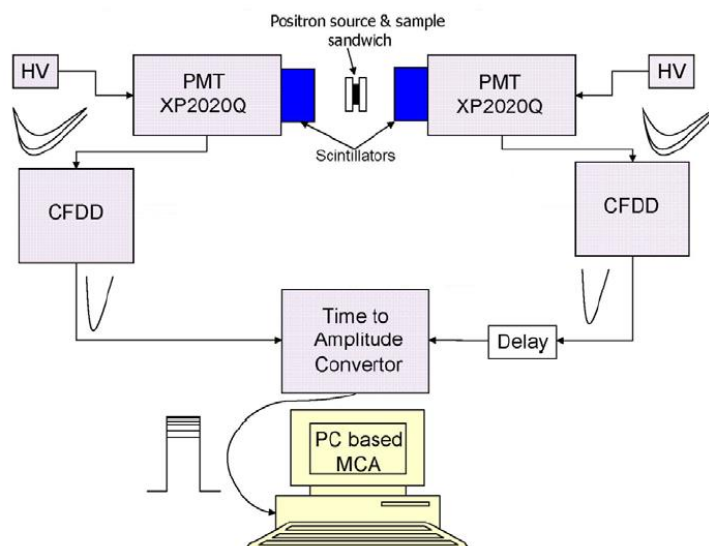


Figura 28 - HV – Fonte de Alta tensão; PMT – Tubos foto-multiplicadores; CFDD - Discriminadores diferenciais de fração constante; MCA – Analisador multicanal (Marques, 2010).

Os valores do *pickoff* reproduzido pelo equipamento foram plotados em uma planilha de Excel e o valor de volume livre foi calculado utilizando a equação que representa o modelo de Nakanishi.

5.4.6 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas foram realizadas em um difratômetro de Raios X marca Rigaku, modelo Geigerflex, semi-automático com alvo de Cu no CDTN/CNEN. As condições de operação foram: fator de escala (8x10³), constante de tempo (0,5 s), velocidade do registrador (40 mm min⁻¹), velocidade do goniômetro (8° 20 min⁻¹), intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV). Um pequeno fragmento da amostra foi colocado sobre a base para análise. Esta técnica foi utilizada para avaliar se ocorre modificação na estrutura amorfa do PDMS com a adição de MWNTC.

5.4.7 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

As medidas do IV foram realizadas no laboratório de espectroscopia do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. A metodologia utilizada foi à técnica de reflectância total atenuada (Attenuated Total Reflectance - ATR) com diamante, em um aparelho Bruker Alpha, com software opus 7.2. em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, na região de 4000 – 500 cm⁻¹. O suporte do equipamento foi previamente limpo com algodão e acetona para eliminar impurezas e a amostra colocada em seguida para análise.

5.4.8 Espectroscopia Raman

Os espectros das amostras analisadas, foram coletados pelo sistema micro Raman, o equipamento Jobin Yvon/Horiba modelo LabRam HR 800 e equipado com laser de hélio (633 nm, 20 mW) com acoplamento de Microscópio Óptico Olympus BX41. Encontra-se instalado no Laboratório de Processamento Aquoso e Caracterização de Sólidos Particulados no

Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. Os espectros Raman foram obtidos na região de 400 a 3000 cm^{-1} . O objetivo dessa técnica foi caracterizar as amostras de PDMS, PDMS/CNT, MWNTC, bem como avaliar as modificações estruturais ocorridas após a adição do MWNTC no PDMS.

5.4.9 Permeação de gás

O teste de permeação de gás foi realizado no Laboratório de Físico-Química do Departamento de Química do ICEx/UFMG, foi utilizado a técnica *time-lag*, a fim de avaliar a permeabilidade e a seletividade do material para cada gás. A montagem padrão de permeação de gás utilizada está representada nas Figuras 29 e 30.

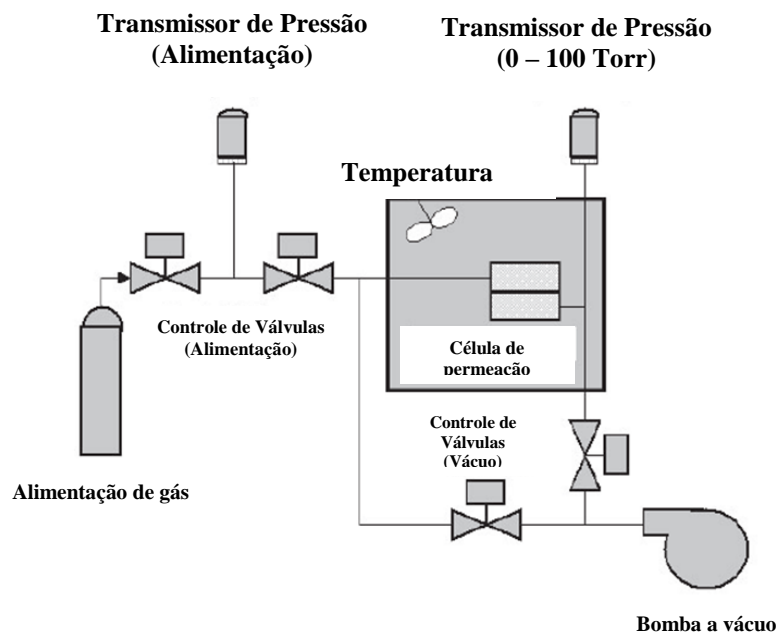


Figura 29 - Esquema da montagem padrão de permeação de gás (Kim *et al.*, 2006)

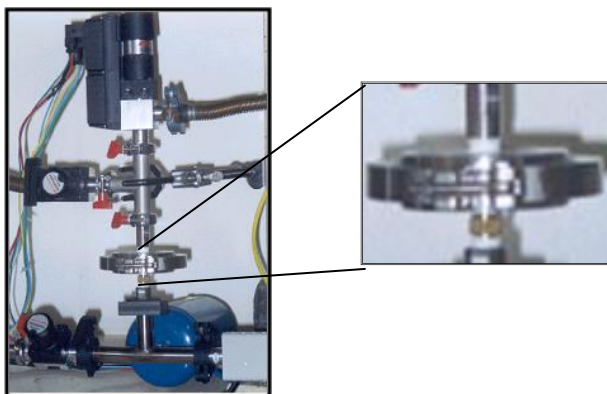


Figura 30 - Cella de permeação de gás

As amostras foram colocadas em uma célula de aço inox com uma área de aproximadamente 37,39 cm², que se encontrava dentro de uma câmara termicamente isolada. A parte inferior e superior da cela foram conectadas a uma bomba à vácuo e ao cilindro de alimentação. Antes de qualquer experimento ser realizado, o sistema foi mantido sob vácuo para remoção de gases residuais. Em seguida, o gás de interesse foi permeado pela membrana, e a pressão monitorada por um transdutor de pressão Baratron MKS (S1 e S2). Para alimentação do sistema, utilizou-se um transdutor modelo 750B com faixa de leitura de 0 a 100 psi e, para o permeado, 722 A, com faixa de 0 a 10 torr. Os dados foram transferidos para um microcomputador que continha um conversor analógico/digital com oito canais de entrada e um conversor digital/analógico. Para cada gás, foram realizadas três medições na mesma área, os valores encontrados nas medições foram tratados com auxílio do programa Origin 8.1 e as permeabilidades foram calculadas conforme a equação 4.2 (Sales, 2008).

$$P = \frac{133.32V_m V_c l}{(5.17 p_u - 0.1 p_d)RTA} \left(\frac{dp_d}{dt} \right) \quad (4.2)$$

Onde: V_m = Volume molar de gás na CNTP, igual a 0,0224 m³ mol⁻¹; V_c = Volume calibrado na parte inferior da membrana, em cm³; l = Espessura da membrana, em cm; p_u = Pressão na face superior da membrana, em psi; p_d = Pressão na face inferior da membrana inferior, em torr; R = Constante dos gases, em (PA m³ mol⁻¹K⁻¹); T = temperatura do experimento, em K; A = Área da membrana, em cm²; dp_d/dt = Inclinação da reta no estado estacionário, em torr/s.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO – NANOCYL NC7000

6.1.1 Termogravimetria

Com o objetivo de confirmar a caracterização dos MWNTC fornecida pelo fabricante, foi realizada a termogravimetria dos mesmos. O resultado é apresentado na Figura 31.

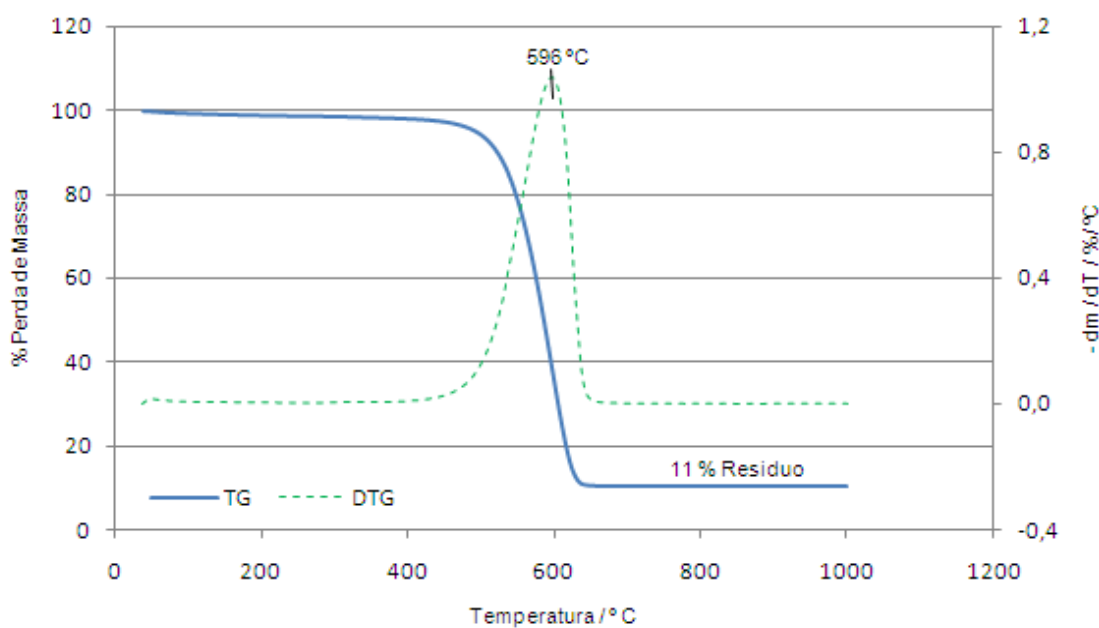


Figura 31 – Análise termogravimétrica do MWNTC

Observou-se apenas um estágio de perda de massa, que teve início em aproximadamente 500°C, sendo que a maior taxa de perda de massa ocorreu a 596°C, conforme ilustrado na curva de DTG da Figura 31. Este perfil de degradação está em consonância com a curva termogravimétrica fornecida pelo fabricante, conforme apresentado no Anexo 1. Os resíduos

inorgânicos obtidos ao final da termogravimetria para o MWNTC representaram 11% em massa, valor próximo ao informado pela Nanocyl que foi de 10% em massa.

6.1.2 *Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Na Figura 32, é apresentada a caracterização morfológica da amostra de nanotubos de carbono de parede múltipla Nanocyl 7000, realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

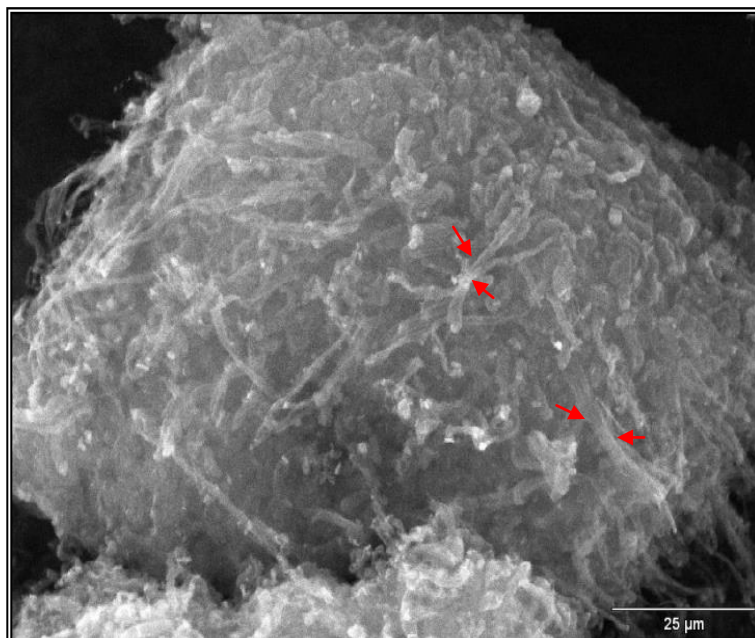


Figura 32 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do MWNTC utilizado neste trabalho.

Na imagem obtida, podemos observar um emaranhado que apresentam aspecto tubular não uniforme, conforme indicado pelas setas em vermelho. Geralmente, os nanotubos de carbono apresentam elevada razão de aspecto, ou seja, longos e com diâmetro nanométrico. Em geral, o emaranhado de tubos encontra-se misturado com o carbono amorfo o qual é visto em tom cinza claro. No Anexo 01, encontra-se a imagem fornecida pela Nanocyl para o resultado da análise de microscopia eletrônica de transmissão, MET, sendo a escala de 100 nm. Através

desta imagem é possível observar os tubos presente na amostra, porém não foi possível verificar paredes múltiplas na amostra.

6.1.3 *Área superficial*

Os resultados obtidos por fisissorção de nitrogênio para determinação da área superficial do nanotubo de carbono são apresentados na Tabela 7. O laudo de análise e apresentado no Anexo 2.

Tabela 7 – Resultados de área superficial do MWNTC determinado por fisissorção de N₂.

Método	Área superficial (m ² /g)
BET	291
<i>Single point</i>	288

Os valores de área superficial dos nanotubos de carbono apresentados na Tabela 7 estão de acordo com os dados do fabricante, que é de 288 m²/g, conforme apresentado na Tabela 4. Espera-se que a elevada área superficial dos MWNTC contribua de modo significativo para a adsorção de gases na membrana.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PDMS COM E SEM CARGA

6.2.1 *Teste de espessura*

As espessuras médias das membranas são apresentadas na Tabela 8, juntamente com o desvio padrão. Observou-se que mesmo utilizando o método padrão de preparação das membranas, não foi possível obter uma uniformidade da espessura de camada, entretanto, todos os desvios foram menores ou iguais a 0,02%.

Tabela 8 – Espessura de das membranas de PDMS com e sem MWNTC.

Teor de MWNTC nas membranas (% mássica em relação ao PDMS)	Espessura (μm)
0,0	204,00 \pm 0,05
0,4	124,00 \pm 0,03
0,6	267,00 \pm 0,02
1,0	173,00 \pm 0,01
1,3	171,00 \pm 0,02
1,6	150,00 \pm 0,01
3,0	141,50 \pm 0,02
6,7	280,00 \pm 0,03

A espessura média das membranas variou de 124 μm a 280 μm , valores muito altos considerando que o aumento na espessura contribui para a redução do fluxo permeado no PDMS. Este problema pode ser resolvido utilizando faca controladora de espessura para produção de filmes poliméricos. Cumpre ressaltar, porém, que este é um estudo preliminar, que tem como objetivo principal avaliar o efeito da inserção dos nanotubos de carbono em uma membrana elastomérica, por meio da avaliação da permeabilidade e seletividade dos filmes.

6.2.2 *Microscopia óptica*

As imagens das membranas de PDMS e PDMS/MWNTC foram capturadas por um microscópio óptico com escala de 3 mm e os resultados são apresentados na Figura 33.

A partir das imagens das membranas, foi possível verificar uma diferença significativa entre a membrana de PDMS e PDMS/MWNTC. A membrana representa na figura (a) não apresenta MWNTC disperso na matriz, observa-se que o filme possui rugosidade característica do PDMS em forma de filmes.

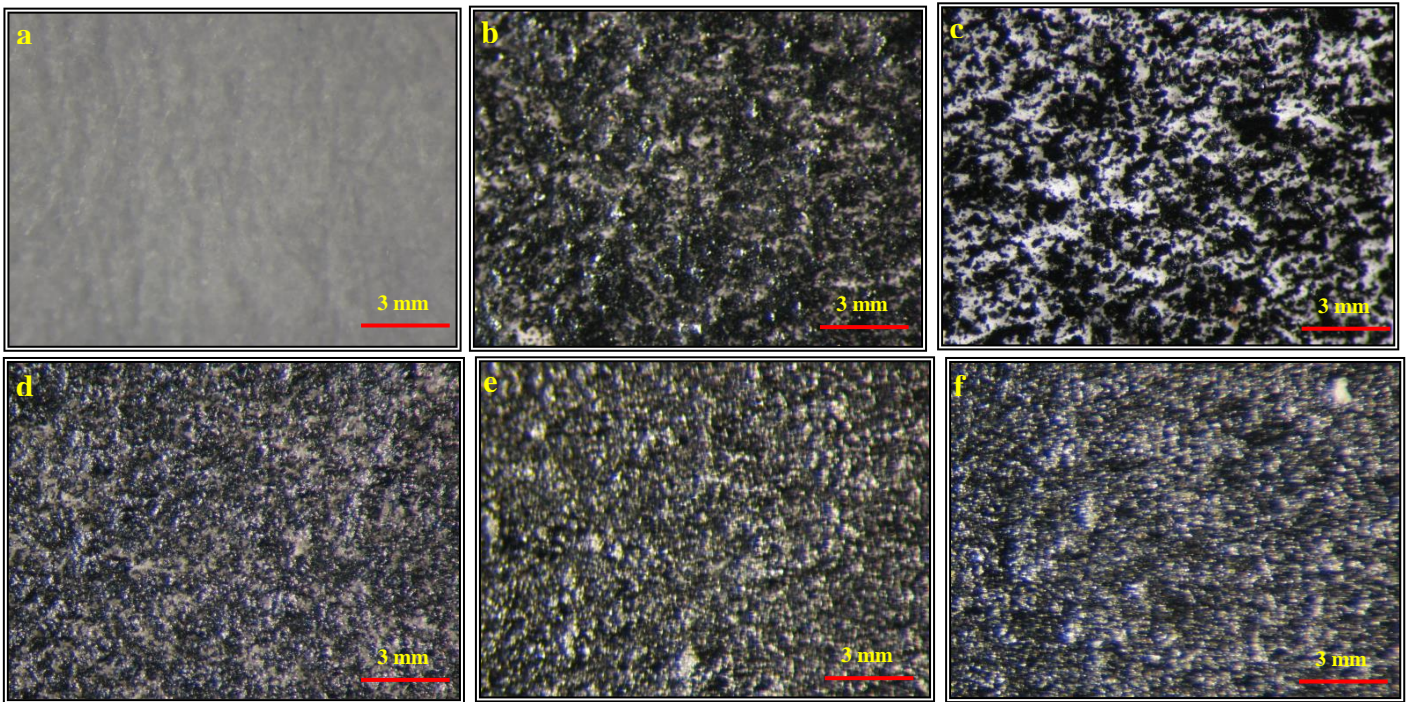


Figura 33 - Imagens das superfícies das membranas de PDMS através de microscópio óptico (a) 0,0% de MWNTC, (b) 0,4% de MWNTC, (c) 0,6% de MWNTC, (d) 1,0% de MWNTC, (e) 1,3% de MWNTC e (f) 1,6% de MWNTC.

As membranas representadas por (b); (c); (d); (e); (f) apresentam MWNTC dispersos na matriz, sendo que a região em cinza claro é característica do PDMS e as regiões em preto consistem em MWNTC. No entanto, não há diferença significativa entre as membranas com carga, exceto a membrana com 10% de nanotubo, conforme Figura 34, onde os canais salientados pela coloração branca são defeitos oriundos do excesso de carga incorporada na matriz.

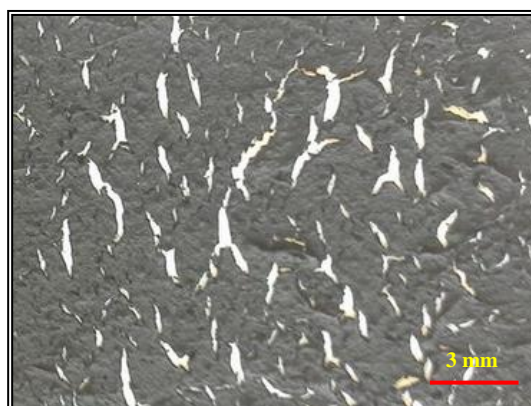


Figura 34 – Membrana PDMS com MWNTC 10%.

6.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa das membranas estudadas (perda de massa) é obtida em função da temperatura (T). As curvas termogravimétricas das membranas de PDMS e PDMS/MWNTC tratadas termicamente são apresentadas na Figura 35. Foram observados dois estágios de perda de massa. O início da degradação térmica ocorreu em torno de 146°C para todas as amostras, o que usualmente é reportado na literatura como a saída de substâncias voláteis do PDMS (El-Hag *et al.*, 2006). As membranas com 0,0% e 1,0% apresentaram maior saída de voláteis, aproximadamente 20% condição que oferece menor estabilidade térmica para membrana.

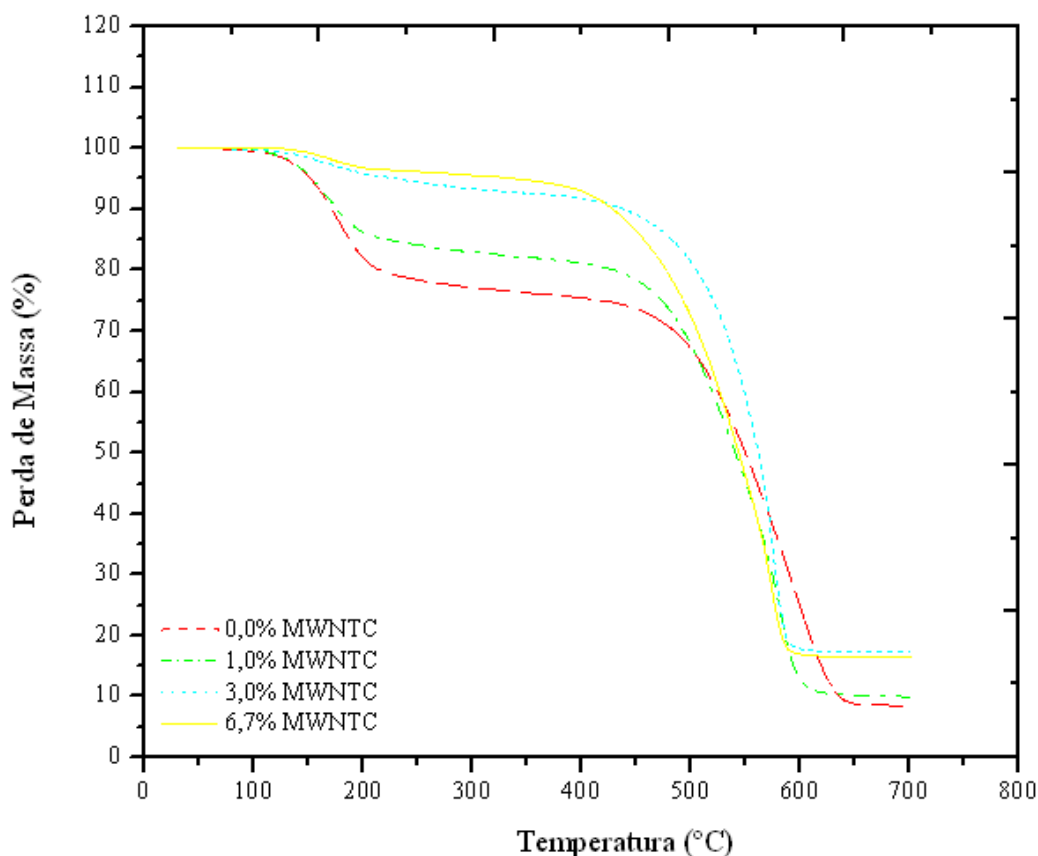


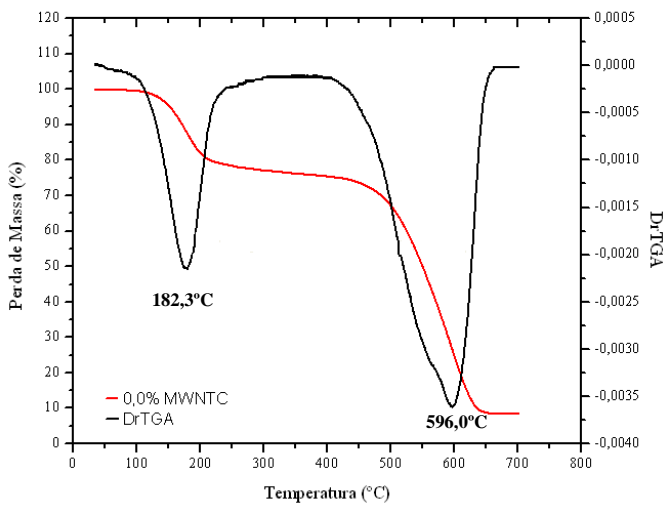
Figura 35 – Curva de perda de massa em função da temperatura para membranas de PDMS com e sem MWNTC; $m_i = 7,500$ mg; atmosférica dinâmica de Nitrogênio, 50 ml min^{-1}

As membranas com maior teor de MWNTC apresentaram menor quantidade destas substâncias voláteis, indicando que a presença dessas cargas diminui a afinidade de voláteis pelo PDMS aumentando a estabilidade térmica. Desta forma, observou-se que o tratamento térmico, que consistiu em aquecer a membrana a 120°C por 1 hora, não foi suficiente para a remoção total de substâncias voláteis presentes na composição das mesmas.

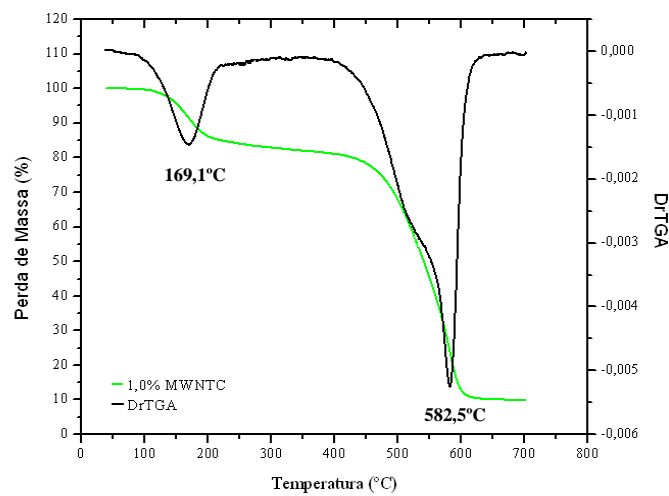
O segundo estágio de degradação térmica ocorreu em torno de 400 °C, sendo que a maior taxa de perda de massa ocorreu a 589°C. De acordo com a literatura, o PDMS apresenta uma perda de massa em torno de 400°C, usualmente atribuída à saída dos radicais metila que constituem as ramificações da cadeia principal, enquanto a 500°C, ocorre a degradação térmica da cadeia de siloxano (Si-O-Si) propriamente dita (El-Hag *et al.*, 2006).

Na Figura 36, temos as curvas de perda de massa e termogravimetria derivada DTG para as membrana com 0,0% MWNTC; 1,0% MWNTC; 3,0% MWNTC e 6,7% MWNTC. Através desses gráficos, pode-se analisar com maior exatidão a temperatura de perda de massa de cada membrana.

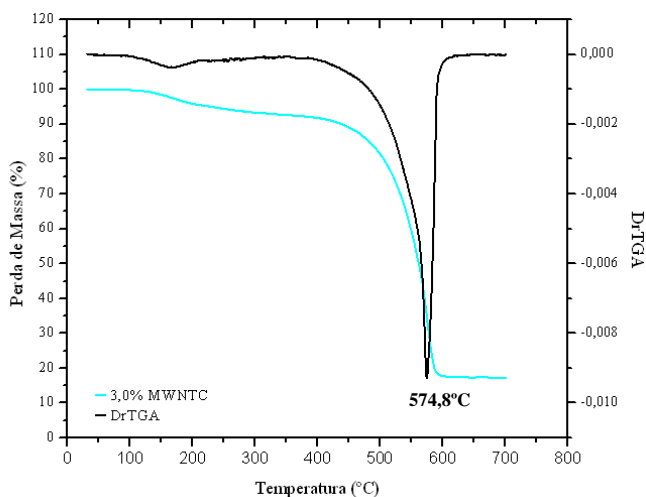
Para temperaturas acima de 600 °C permanece um resíduo sólido, provavelmente de silicatos e resíduos metálicos provenientes do MWNTC, para as membranas com 3,0% e 6,7% o resíduo resultante foi de aproximadamente 20%.



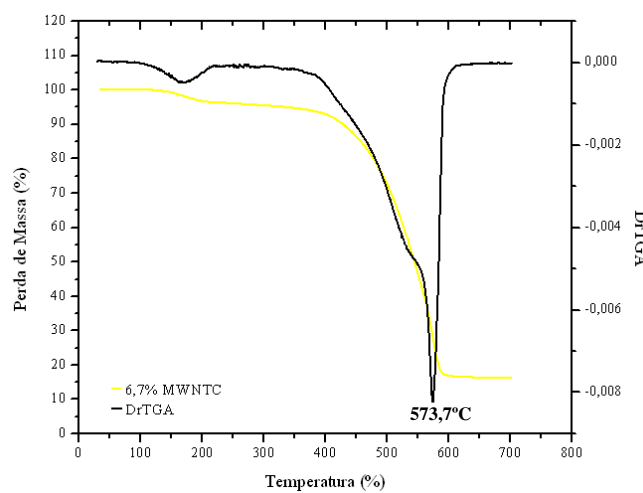
(a)



(b)



(c)



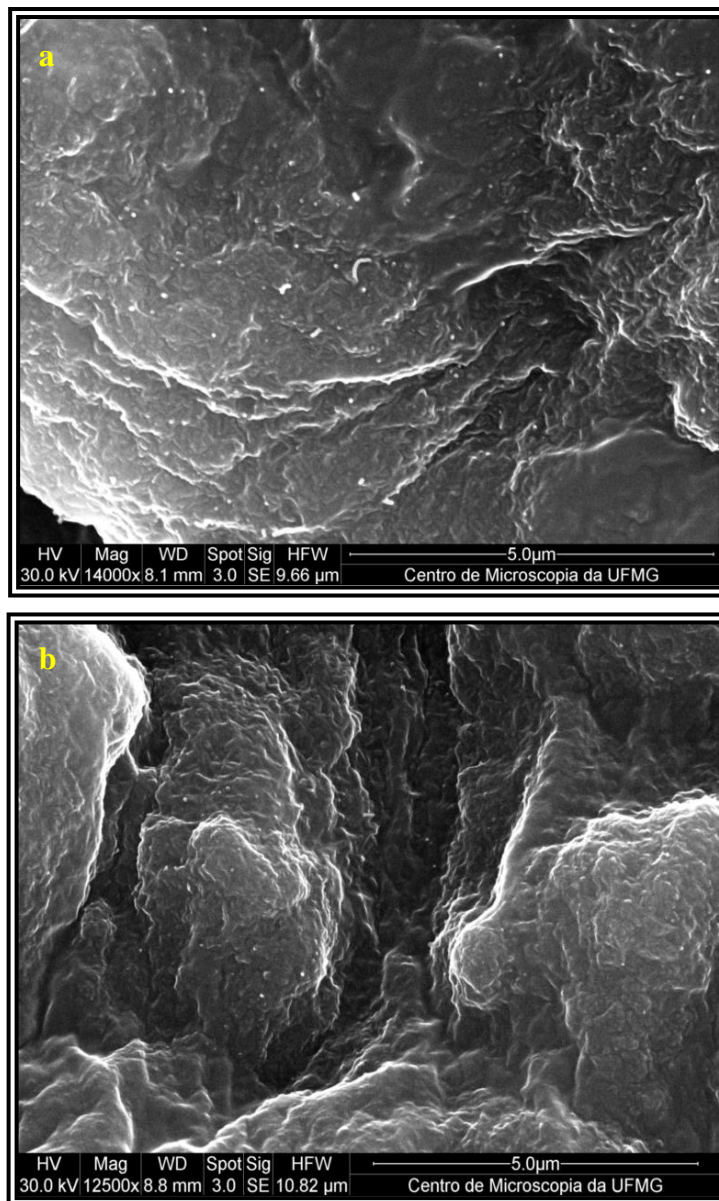
(d)

Figura 36 – Curva de perda de massa e TGA. (a) – 0,0% MWNTC; (b) 1,0% MWNTC; (c) 3,0% MWNTC; (d) 6,7% MWNTC

Um perfil de degradação térmica e percentagem de resíduo semelhante para as amostras 0,0% e 1,0% e para as amostra 3,0% e 6,7%, sinaliza que as amostras com teor maior de MWNTC apresentaram maior estabilidade térmica e maior percentual de resíduo ao final da análise. Esse fato pode ser atribuído a uma maior interação entre o MWNTC e o silicone que permitiu a manutenção da estrutura da amostra até valores mais altos de temperatura. Já as amostras com menores teores apresentam característica próprias do silicone.

6.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens apresentadas na Figura 37 demonstram a morfologia transversal da membrana resultante da dispersão do MWNTC no PDMS. Ao longo da matriz polimérica, observam-se MWNTC dispersos pontualmente. Este resultado foi positivo considerando a grande dificuldade em dispersar os MWNTC em um polímero, sendo que as imagens não demonstram pontos extremos de aglomeração.



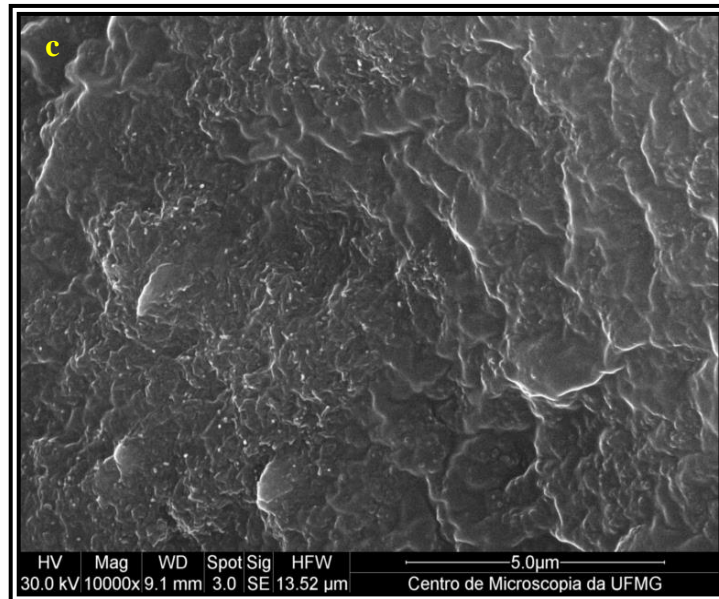


Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas de PDMS/MWNTC (a) 0,6%, (b) 1,0% e (c)1,6%.

As imagens obtidas são típicas das observadas para o PDMS na literatura (Nour *et al.*,2013), com elevada rugosidade na superfície, com ausência de defeitos.

6.2.5 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)

O tamanho e a forma de volume livre do polímero controlam a taxa da difusão do gás e as propriedades de transporte. O valor do tempo de vida médio da espécie ortopositrônica (τ_3) está diretamente correlacionado com o volume livre do material e a concentração de volume livre do material é indicada pela componente de intensidade (I_3). Os resultados de volume livre e I_3 determinados por espectroscopia de vida média de pósitrons são apresentados na Figura 38.

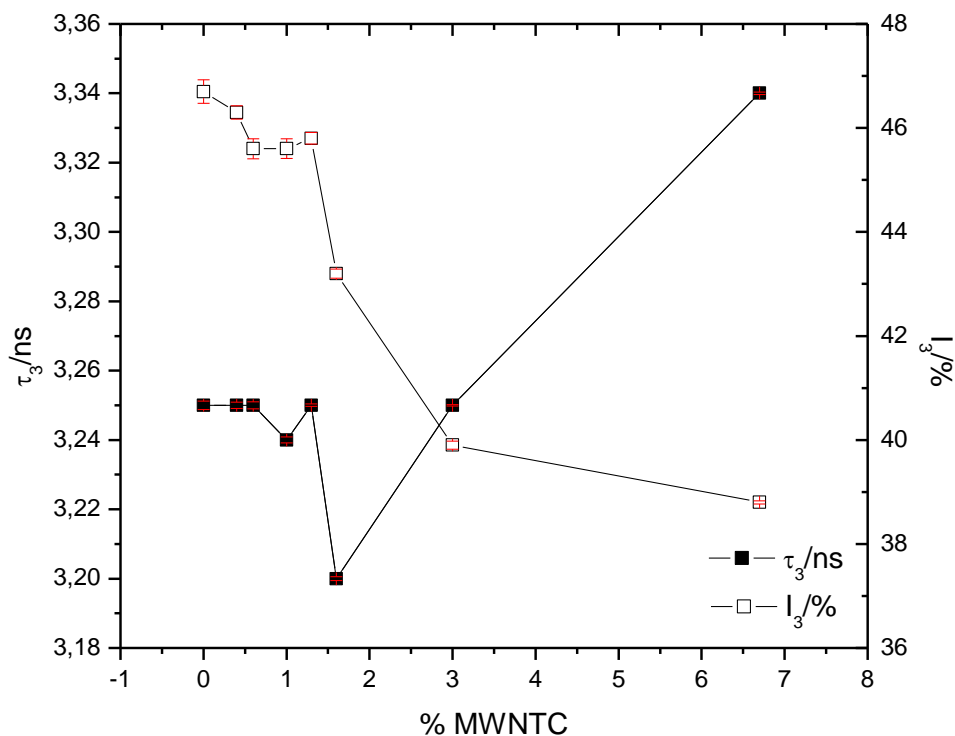


Figura 38 – Resultado de EVMP para as membranas de PDMS e PDMS/MWNTC.

Os valores de τ_3 e I_3 analisados em conjunto indicam que as amostras não apresentam grandes variações até 1,3% de MWNTC. Já as membranas com 1,6 a 6,7% de MWNTC obtiveram uma variação nestas propriedades, indicando que houve uma diferença significativa no arranjo molecular das moléculas de PDMS. Assim, o aumento da adição de carga causou um aumento no diâmetro dos poros do material, reduzindo a quantidade volume livre e a porcentagem de materiais voláteis presentes na matriz polimérica, conforme resultado apresentado na curva de TG, contribuindo para o aumento da permeação dos gases no material.

6.2.6 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de difração de raios-X para as membranas de PDMS e PDMS/MWNTC são apresentados na Figura 39. Os ensaios foram realizados a fim de verificar a possibilidade de

alterações na organização das cadeias do PDMS com a adição de MWNTC. Foram testadas as membranas com adição de 0,0%; 1,0%; 3,0% e 6,7% de MWNTC.

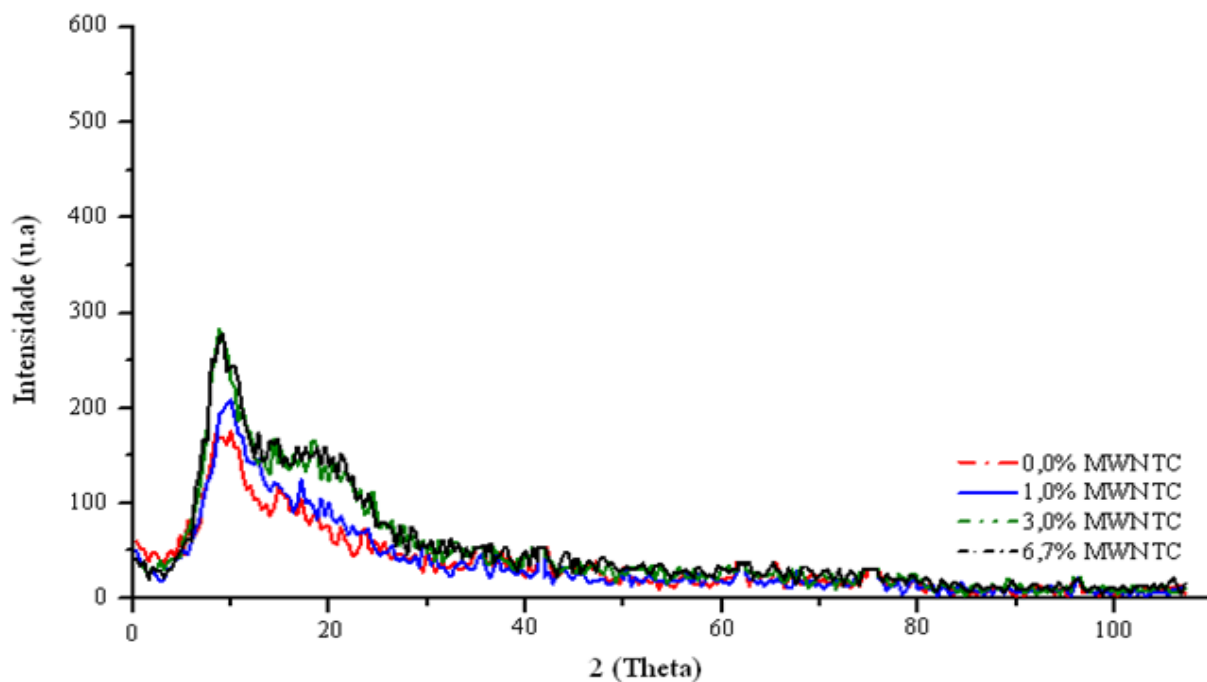


Figura 39 – Difratogramas das membranas de PMDS com 0,0%; 1,0%; 3,0% e 6,7% de MWNTC.

O difratograma apresentou um halo característico de materiais amorfos em torno de $2\theta = 12,5^\circ$ para as membranas testadas. Desta forma, a adição de MWNTC não contribuiu para formação de regiões cristalinas no material. Tendo em vista que a curva do difratograma que representa a membrana com maior concentração MWNTC não apresentou alterações características de material com cristalinidade na estrutura.

6.2.7 Espectroscopia de Infravermelho

A análise dos espectros de FTIR do PDMS e PDMS/MWNTC revelou a presença de bandas de estiramento de grupos característicos do polidimetilsiloxano, conforme Figura 40. As regiões A e B sofreram ampliação para melhor visualização das bandas.

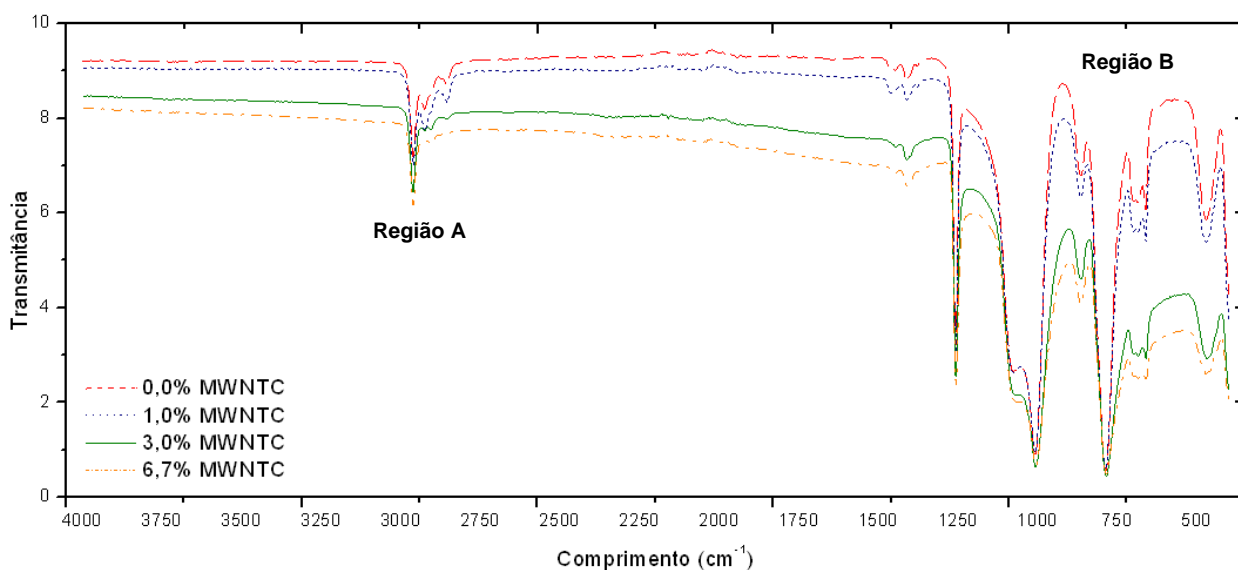


Figura 40 – Espectro de FTIR das membranas 0,0%; 1,0%; 3,0%; 6,7%.

A Figura 41 representa a parte A do espectro, a faixa de observação encontra-se em torno de 3000-2840 cm^{-1} .

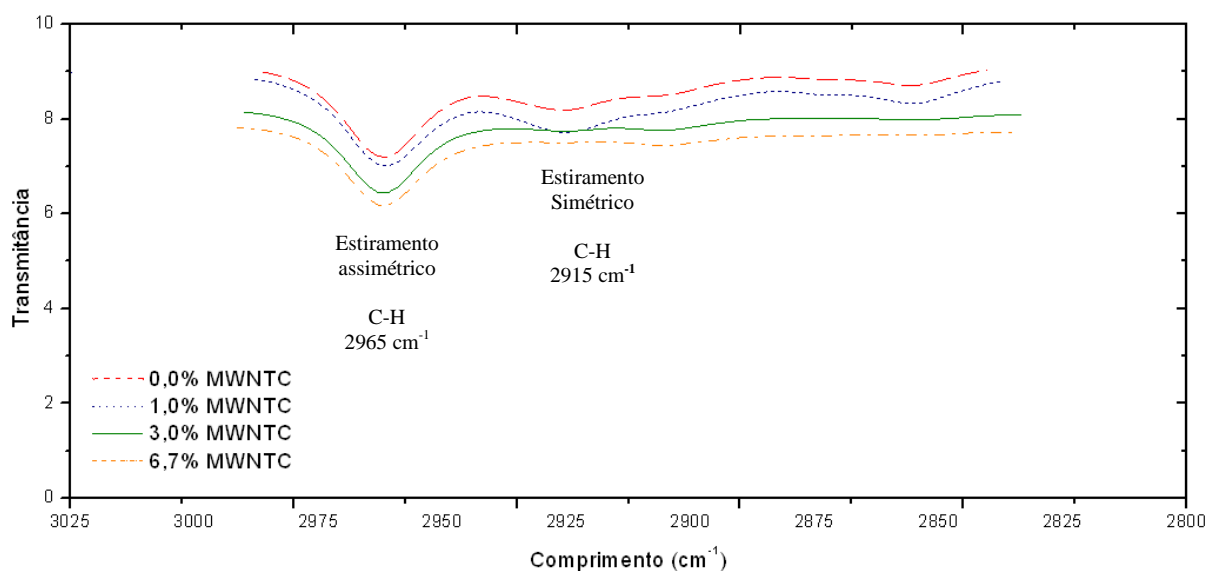


Figura 41 - Ampliação da região A do espectro entre 3000-2840 cm^{-1} .

As bandas em torno de 2965 cm^{-1} e 2915 cm^{-1} , indica a presença de estiramento assimétrico e simétrico característico da ligação C-H, respectivamente (Pavia, 2010).

Para a região B conforme Figura 42, a banda observada em 1260 cm^{-1} está associada à deformação simétrica da ligação C-H, típica do grupo $-\text{Si-CH}_3$ (Nour *et al.*, 2013 e Pavia, 2010).

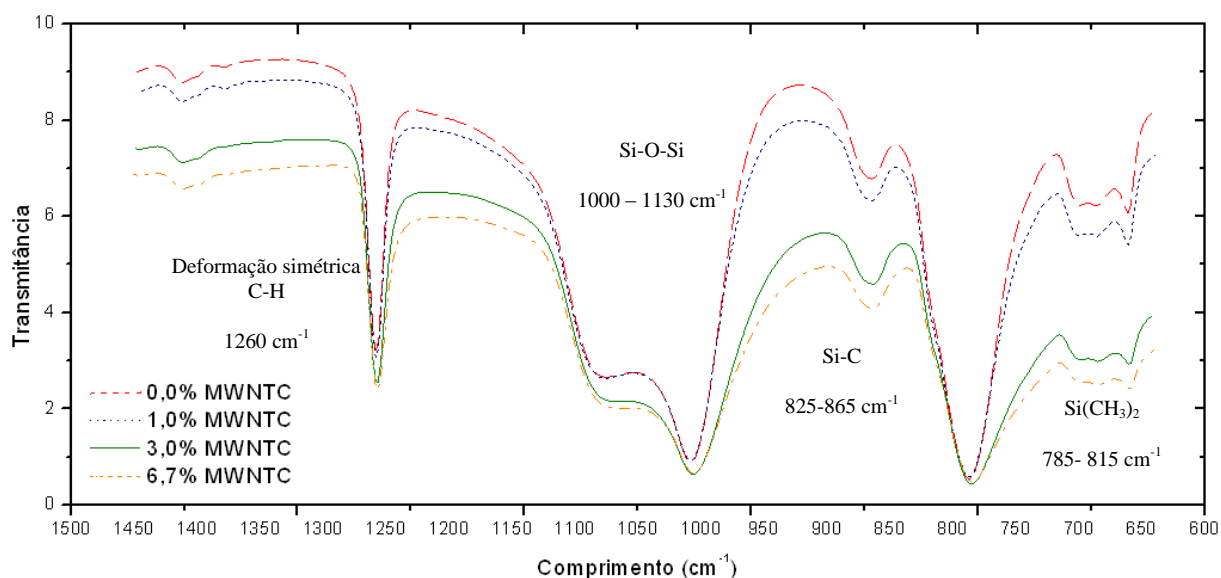


Figura 42 – Ampliação da região B do espectro entre $1450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

Entre 1000 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} , observou-se a formação da banda característica do estiramento da ligação Si-O-Si que constitui a cadeia principal do PDMS. Nas regiões $825\text{-}865\text{ cm}^{-1}$ e $785\text{-}815\text{ cm}^{-1}$, as bandas podem ser atribuídas ao Si-C e $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, respectivamente (Nour *et al.*, 2012 e 2013).

O espectro não apresenta indício da presença de ácido acético proveniente da reticulação da amostra comercializada e nem do tolueno utilizado na preparação das membranas, tendo em vista que bandas relativas a essas substâncias não foram observadas.

Efeitos de concentração também são observados, quanto maior a concentração de MWNTC disperso na matriz polimérica menores são as conformações dos picos quando comparados com a membrana de PDMS sem MWNTC.

6.2.8 Espectroscopia Raman

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmação da presença de nanotubos de carbono, tanto nas membranas de PDMS, quanto na amostra de MWNTC Nanocyl 7000. A Figura 43 apresenta os espectros das membranas de 0,0%, 1,0%, 3,0%, 6,7% e Nanocyl 7000.

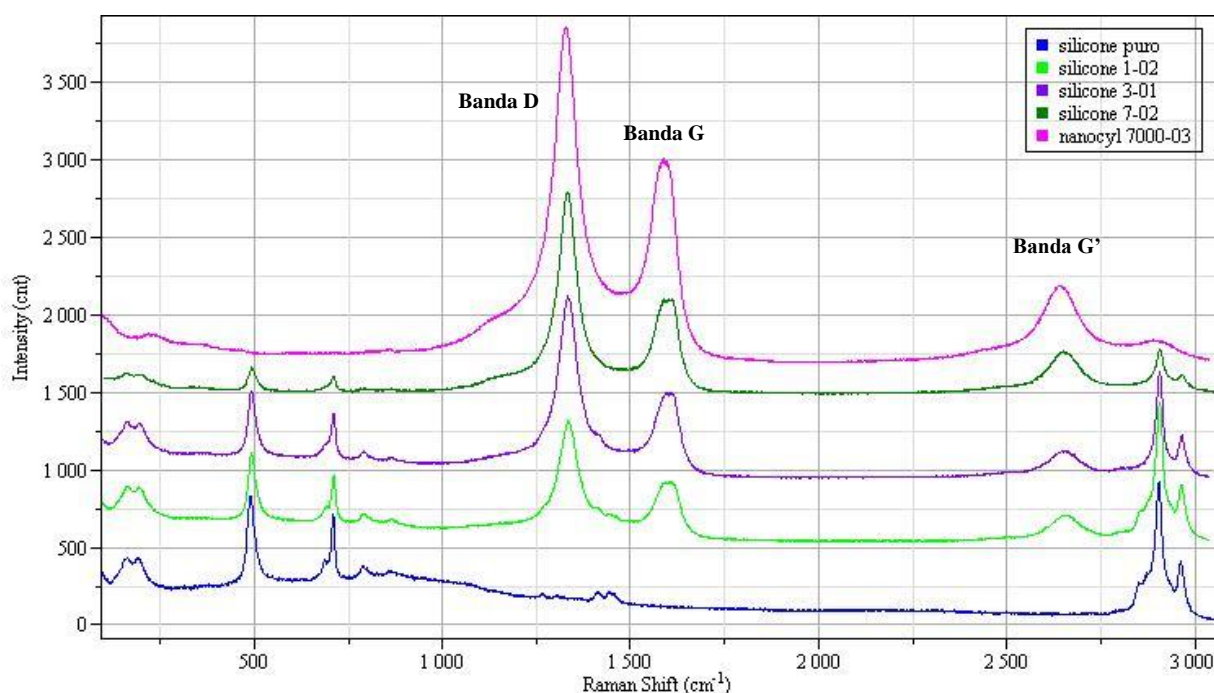


Figura 43- Espectroscopia de Raman do Silicone puro (0,0%); 1,0%;3,0%;6,7% e Nanocyl 7000.

A partir da análise do espectro Raman obtido para amostras, pode-se concluir que estão presentes os picos típicos do PDMS e MWNTC, de acordo com trabalhos publicados anteriormente (Mc Nally *et al.*, 2005; Nour *et al.*, 2013). Foram observados os picos simétricos Si-O-Si a 488 cm⁻¹, Si-C a 708 cm⁻¹, o pico assimétrico -CH₃ a 787 cm⁻¹ e, Si-CH₃ entre 2750 a 3000 cm⁻¹ característicos do PDMS. Estes picos foram reduzindo à medida que aumentou-se a concentração de MWNTC na matriz, dando lugar aos picos característicos do MWNTC. A banda G, em torno de 1605 cm⁻¹, é similar à banda no espectro do grafite, em torno de 2650 cm⁻¹ encontra-se a banda G'. A banda D, em torno de 1330 cm⁻¹ é atribuída à

presença de estruturas desordenadas. O nanotubo de carbono de parede múltipla adquirido da empresa Nanocyl, geralmente apresenta a banda D com maior intensidade, devido à presença de aglomerados de carbono amorfo e nanotubos curtos com defeitos na extremidade.

Essas características são importantes para o preparo de membranas de matriz mista, sendo que o comprimento reduzido e extremidade defeituosa contribuem para a orientação dos gases na matriz polimérica facilitando o transporte.

6.2.9 Propriedade de transporte

O transporte dos gases através das membranas de PDMS é governado pela sorção, devido à mobilidade segmental da cadeia. Quanto maior a temperatura crítica, mais condensável será o gás. No gráfico apresentado na Figura 44, foram plotados os valores relativos de permeabilidade para os gases H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 e CH_4 das membranas de PDMS e PDMS/MWNTC.

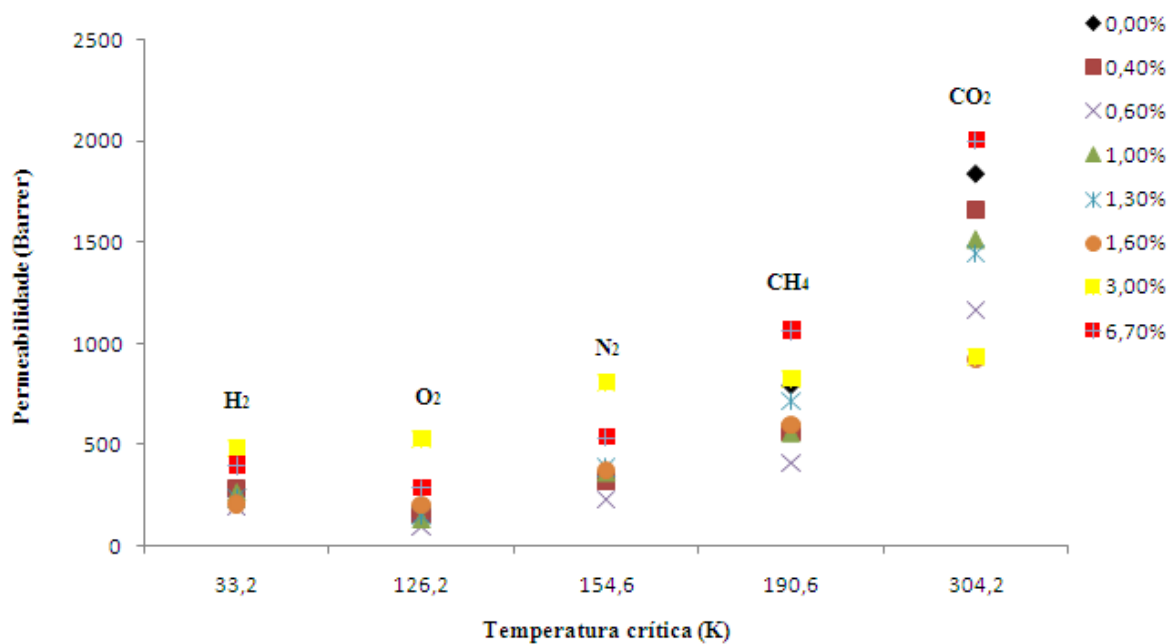


Figura 44 – Resultados de permeabilidade dos gases H_2 (33,2K), O_2 (126,2K), N_2 (154,6K), CH_4 (190,6K) e CO_2 (304,2K) da membrana de PDMS/MWNTC.

Conforme esperado, o aumento da temperatura crítica do gás levou a um aumento na permeabilidade, uma vez que a membrana de silicone é elastomérica, ou seja, a permeabilidade dos gases é governada pela sorção, e pouco afetada pela difusão. O H₂ é o gás menos condensável, porém apresenta menor diâmetro cinético o que justifica a sua permeabilidade maior que a do O₂.

A membrana com maior permeabilidade foi a de PDMS/MWNTC 6,7%, o que indica que para essa condição o transporte foi favorecido. Não houve distinção significativa nas permeabilidades dos gases H₂, O₂ e N₂. Já para os gases CH₄ e CO₂, obteve-se uma maior amplitude de permeabilidades, sem que houvesse uma correlação direta entre o teor de nanotubo de carbono e a permeabilidade. Vale destacar que o CO₂ apresentou uma maior permeabilidade em relação ao CH₄ para todas as membranas investigadas. Sendo assim, o resultado confirma que o CO₂ é o mais condensável que CH₄. Este resultado é muito importante do ponto de vista da aplicação dessas membranas para separação do gás natural. Isso deve-se ao fato de que o CO₂ é um componente minoritário na mistura gasosa.

Os resultados da permeabilidade e seletividade dos gases CO₂ e CH₄ no PDMS e PDMS/MWNTC são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados de permeabilidade (Barrer) e seletividade ideal aos gases CO₂ e CH₄ das membranas de PDMS com diferentes teores de MWNTC.

Membrana	Permeabilidade (Barrer)		Seletividade
	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄
0,0%	1840,0	795,9	2,31
0,4%	1654,2	562,1	2,94
0,6%	1160,0	413,2	2,81
1,0%	1514,1	554,3	2,73
1,3%	1443,0	716,2	2,01
1,6%	919,7	598,0	1,54
3,0%	934,3	827,2	1,71
6,7%	2003	1064,6	1,90

Comparando a membrana PDMS com as membranas de PDMS/MWNTC, observou-se que, em geral, a inserção de MWNTC reduziu a permeabilidade e aumentou a seletividade.

Entretanto, a membrana contendo 6,7% de MWNTC apresentou permeabilidade maior do que a observada para o PDMS, muito embora a seletividade para esta condição ainda seja baixa.

Este resultado está de acordo com os ensaios de EVPM, em que não foi observada variação significativa do diâmetro dos poros com a adição de MWNTC, exceto para a membrana de 6,7% em massa. Portanto, o aumento da cavidade justificou o aumento da permeabilidade de ambos os gases, com redução da seletividade. Vale ressaltar ainda que as membranas contendo 3,0 e 6,7 % de MWNTC apresentaram maior estabilidade térmica, indicando uma interação diferenciada da carga com o polímero.

Na Figura 45 são apresentados valores referentes à permeabilidade do CO₂ e ao volume livre τ_3 para as membranas em função do aumento de MWNTC nas amostras.

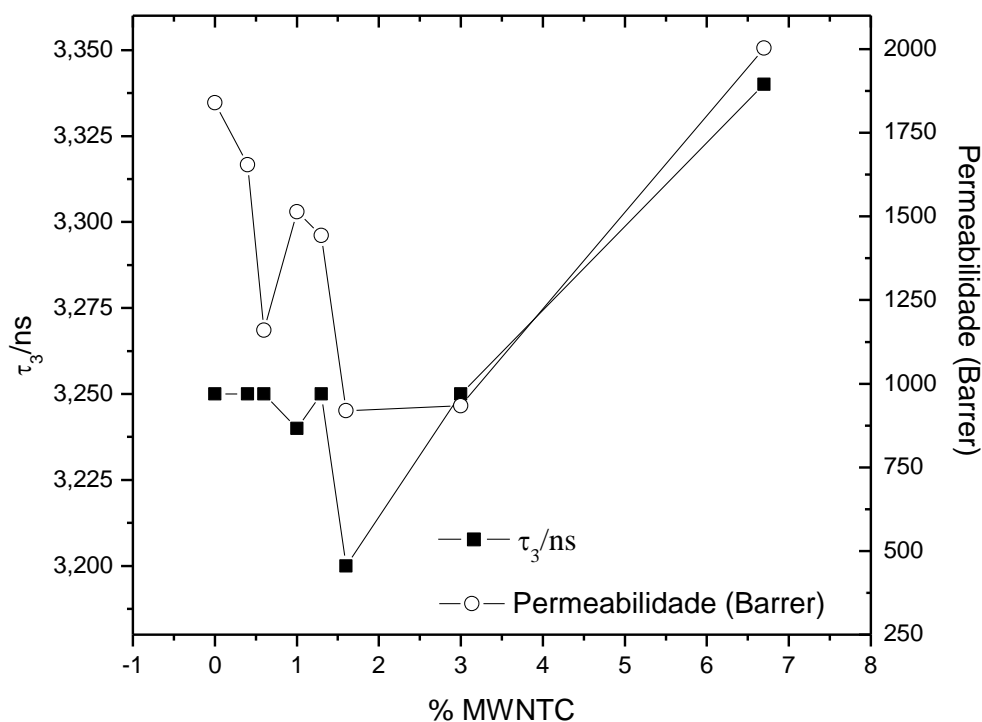


Figura 45 – Permeabilidade das membranas de PDMS com MWNTC para os gases CO₂

Existe uma relação de proporcionalidade entre o volume livre e a permeabilidade, ou seja, quanto maior o volume livre maior a permeabilidade.

Não se sabe qual é o ponto de saturação do MWNTC no PDMS, mas os resultados indicaram que o acréscimo de MWNTC de 0 a 1,3% não causou variação significativa em nenhuma propriedade do material, porém valores entre a faixa de 0,01 a 0,1% devem ser investigados devido as interações favoráveis dos materiais nanométricos em baixa concentração. As amostras de 1,6; 3,0 e 6,7% mostraram que houve uma modificação significativa no arranjo molecular do polidimetilsiloxano devido à inserção de carga e à redução de voláteis. Entretanto, não foi possível caracterizar um mecanismo de transporte alternativo para as moléculas dos permeantes em função da presença desta carga nas membranas (sorção do tipo Langmuir ou dupla sorção). O transporte ocorreu majoritariamente através do modelo sorção-difusão simples, em que as diferenças de permeabilidade foram governadas pelo volume livre do material, em que a difusão foi o fator determinante, conforme valores de difusão apresentados adiante.

A Tabela 10 apresenta os valores de seletividade para os pares dos gases CO₂/N₂, O₂/N₂, H₂/N₂ e CH₄/H₂.

Tabela 10 – Seletividade ideal dos pares gasosos CO₂/N₂, O₂/N₂, H₂/N₂ e CH₄/H₂ para as membranas de PDMS com diferentes cargas de MWNTC.

Membrana	Seletividade (P _A /P _B)			
	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	CH ₄ /H ₂
0,0%	11,54	2,17	1,77	2,81
0,4%	10,27	2,02	1,76	1,98
0,6%	11,62	2,33	2,02	3,17
1,0%	11,83	2,81	2,04	2,12
1,3%	9,39	2,54	1,54	3,03
1,6%	4,59	1,86	1,02	2,94
3,0%	2,10	1,39	1,02	1,90
6,7%	6,92	1,86	1,38	2,65
Robeson, 2008	80,0	5,0	50,0	20,0

Para um mesmo valor de permeabilidade, os dados de seletividade encontrados para os pares gasosos foram sempre menores neste trabalho do que os valores da literatura, que consistem nos materiais mais permeáveis e seletivos proposto pela literatura. (Robeson, 2008).

Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos coeficientes de difusão calculados para as membranas a partir dos dados de permeação.

Tabela 11 – Resultados obtidos para o coeficiente de difusão dos gases puros através das membranas de PDMS com diferentes teores de MWNTC calculados a partir dos dados de permeação.

Membrana	Coeficiente de difusão ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)				
	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂
0,0%	3,37	1,23	0,88	1,08	1,12
0,4%	0,30	0,82	0,42	0,35	0,81
0,6%	0,69	0,98	0,88	0,98	1,07
1,0%	0,80	0,97	0,48	1,26	0,95
1,3%	0,79	0,85	0,79	0,82	0,79
1,6%	0,75	0,80	0,75	0,79	0,77
3,0%	1,27	1,40	0,71	0,94	0,71
6,7%	2,33	3,86	1,16	2,00	1,54

Com a adição de MWNTC no PDMS, o gás CH₄ não apresentou uma boa difusibilidade na estrutura do material. Por ser um gás de maior diâmetro cinético, quando comparado aos gases estudados nesse trabalho, o MWNTC pode estar dificultando a sua locomoção dentro da matriz. Para 6,7%, o coeficiente de difusão para esse gás aumenta, coincidindo com o maior valor de τ_3 .

Porém, se observarmos o CO₂, a difusibilidade cai da membrana de 0,0% até a de 1,6%, mas não tão acentuadamente quanto observado para CH₄. Quando analisado para 6,7%, o coeficiente de difusão do CO₂ aumenta consideravelmente.

Os demais gases N₂, O₂, H₂, apresentam variação na difusibilidade, mas não acentuadamente. Sendo assim, observou-se uma menor interação desses gases com a MMM, o que era esperado.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram preparadas membranas para separação de gases, com ênfase para a remoção de CO₂ do gás natural. O polímero estudado foi o PDMS, e como nanocarga, o nanotubo de carbono de parede múltipla. As membranas foram preparadas e caracterizadas quanto à estrutura química, morfológica, estabilidade térmica e propriedades de transporte. As permeabilidades das membranas aos gases H₂, N₂, O₂, CO₂ e CH₄ foram determinadas por meio de um sistema padrão de permeação de gases e as seletividades ideais foram calculadas. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O MWNTC utilizado neste trabalho foi caracterizado quanto à área específica, estabilidade térmica, estrutura química e morfologia, e os resultados apresentaram coerência com as informações do fabricante.
- As membranas produzidas com MWNTC apresentaram uma boa dispersão no PDMS.
- Para as membranas de PDMS/MWNTC, foi observada uma modificação na estrutura da matriz, que contribuiu para uma melhor estabilidade térmica do material.
- Os resultados de microscopia eletrônica de varredura indicaram que as membranas de PDMS/MWNTC não apresentaram separação de fases visíveis.
- Os ensaios de DRX, ATR-FTIR, e espectroscopia Raman revelaram que as membranas produzidas não apresentaram cristalinidade, a estrutura química mostrou-se de acordo com o padrão observado para o silicone, muito embora o MWNTC tenha alterado o arranjo molecular da matriz polimérica dos filmes de PDMS.
- Ao variar o teor de MWNTC nas membranas, observou-se um decaimento da permeabilidade para os gases CO₂ e CH₄ até 3,0%, sendo a partir dessa concentração tem-se um aumento significativo da permeabilidade e seletividade para o par CO₂/CH₄.

- Em relação à membrana de silicone puro, a adição de MWNTC favoreceu difusão do CO₂ em relação ao CH₄.
- As seletividades encontradas para os pares gasosos CO₂/N₂, O₂/N₂, H₂/N₂, CH₄/H₂ e CO₂/CH₄ foram menores do que as membranas com permeabilidades correspondentes encontradas na literatura.
- Os diâmetros médios das cavidades (volume livre) responsáveis pelo movimento molecular na matriz polimérica não foram afetadas pela adição de nanotubos de carbono, com a concentração de 1,6% em massa, tal como caracterizado por EVMP. Porém, um aumento na concentração de MWNTC para 6,7% elevou a permeabilidade do CO₂ em 37% e o volume livre de 4,4%.

De um modo geral, as técnicas de caracterização das membranas de PDMS/MWNTC revelaram que a adição de nanotubos afetou a estrutura química e o arranjo molecular da matriz polimérica, mas não foi verificado seu efeito como mecanismo alternativo de transporte, ou seja, não foram criados caminhos preferenciais para a permeação de CO₂ na membrana.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento desse trabalho, algumas questões foram levantadas e alguns problemas surgiram, sendo assim, algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros são propostos.

- Utilizar os dados obtidos neste trabalho e analisar o mecanismo de transporte via simulação molecular. Através dessa metodologia será possível analisar o arranjo molecular do PDMS quando o nanotubo de carbono é adicionado.
- Incorporar no PDMS nanotubos de parede simples (SWNTC) e comparar com a propriedade de transporte obtida neste trabalho. O intuito é verificar se o nanotubo de carbono de camada única interfere no transporte de gases no filme de PDMS. E se interfere qual será o seu efeito quando comparado com o de parede múltipla.
- Produzir membranas com cargas entre 0,01% a 0,10% de nanotubo de carbono e analisar as propriedades de transporte. Geralmente os materiais nanométricos apresentam boa interação com a matriz polimérica em baixas concentrações. No entanto a investigação do efeito é necessária para melhor entendimento do sistema. Vale ressaltar a importância de se produz materiais de baixo custo: quando menor a concentração de nanotubo na matriz polimérica, menor será o valor agregado ao produto final.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, R.A. **Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas**. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE UFRJ– Rio de Janeiro, 2009.

ANNEL Agência Nacional de Energia Elétrica, disponível na internet em: www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf. Acesso em 03 de Novembro de 2013.

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, disponível na internet em: www.anp.gov.br/?dw=69701 Acesso em 08 de Novembro de 2013.

ANSON, M., MARCHESE, J., GARIS, E., OCHOA, N., PAGLIERO, C. **ABS copolymer activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation**. Journal of Membrane Science, 243, 19-28, 2004.

ASTROM, T. B. **Manufacturing of Polymer Composites**. 1st Ed. London: Chapman & Hall, 1997.

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**, 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**, 3 Ed. New York: John Wiley & Sons, 2012.

BASTANI, D., ESMAEILI, N., ASADOLLAHI, M. **Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 375-393, 2013.

BASU S., CANO, O.A., VANKELECOM, I.F.J. **MOF containing mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations**. Separation and Purification Technology 81, 31–40, 2011.

BELIN, T., EPRON, F. **Characterization methods of carbon nanotubes: a review**. Materials Science and Engineering B, 119, 105–118, 2005.

BRANDÃO, L., MADEIRA, L. M., MENDES, A. M. **Mass transport on composite dense PDMS membranes with palladium nanoclusters.** Journal of Membrane Science, 288, 112-122, 2007.

BRITISH PETROLEUM, Statistical Review of World Energy 2012, disponível na internet em:

http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/downloads/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_review_2008.pdf. Acesso em 03 de Novembro 2013.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo. Portaria nº 104, 08 de Julho de 2002. Disponível na internet em: http://www.cogen.com.br/legislacao/gas/2002/PO_ANP_104_08072002.pdf. Acesso em 30 de Agosto de 2014.

BRITZ, D. A., KHLOBYSTOV, A.N. **Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes.** Chemical. Society Reviews, 35, 637-659, 2006.

CALLISTER, J.R., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**, 5ª Ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2008.

CAKAL, U., YILMAZ, L., KALIPCILAR, H. **Effect of feed gas composition on the separation of CO₂/CH₄ mixtures by PES-SAPO 34-HMA mixed matrix membranes.** Journal of Membrane Science, 417–418, 45–51, 2012.

CHEN, X.Y., NIK, O.G., RODRIGUE, D., KALIAGUINE, S. **Mixed matrix membranes of aminosilanes grafted FAU/EMT zeolite and crosslinked polyimide for CO₂/CH₄ separation.** Polymer, 53, 3269–80, 2012.

CHEN, X.Y., DEGNAN, T.F., SMITH, C.M. **Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysis.** Wiley-VCH, Canada, 1994.

COSTA, W. **Comportamento das forças de adesão do adesivo selante de silicone e do mastic butílico sob o efeito da radiação inozante.** Tese doutorado. Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2012.

COUTO, R. M. O. **Espalhamento Raman Eletrônico do Sm^{2+} em CaF_2** . Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Física. Campinas, 1981.

DATTA, A.K., SEN, P.K. **Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas**. Journal of Membrane Science, 283, 291-300, 2006.

DAVID, O.C. **Membrane technologies for hydrogen and carbon monoxide recovery from residual gas streams**. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria – Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, 2012.

DONGLIANG, W., LI, K., TEO, W.K. **Preparation of asymmetric polyetherimide hollow fibre membrane with high gas selectivities**, Journal of Membrane Science, 208, 419-426, 2002.

EL-HAG, A.H., SIMON, L.C., JAYARAM, S.H., CHERNEY, E.A. **Erosion resistance of nano-filled silicone rubber**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 13, 1, 2006.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Disponível na internet em: <http://www.maisgasbrasil.com.br>. Acessado em Dezembro de 2014.

FARIA, D.L.A., SANTOS, L.G.C., GONÇALVES, N.S. **Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman**. Química Nova 20, 319, 1997.

FERNANDES, B.M.P. **Influência do processo de reticulação no comportamento de um compósito de Poli(dimetilsiloxano)**. Dissertação. Instituto militar de Engenharia – Departamento de ciência e tecnologia. Rio de Janeiro, 2009.

FERNANDES, F.M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. Dissertação. Universidade de São Paulo – Instituto de Física. São Paulo, 2008.

FIGUEIREDO, M., HEDLUND, F.S., GRAEPIN, C., SILVA, T.C.N., AZEVEDO, F.C.G., KEMERICH, P. D. C. **Gás Natural: Potencialidades de utilização no Brasil**. Revista. Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, 10, 10, 2251-2265, 2013.

GOETTLER, L. A., LEE, K. Y., THAKKAR, H. **Polymer Reviews**, 47, 291-317, 2007.

GOMES, D., NUNES, S., PEINEMANN, K.V. **Membranes for gas separation based on poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) silica nanocomposites**. Journal of Membrane Science, 246, 13-25, 2005.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processos de separação por Membranas**, e-papers editora, Rio de Janeiro, 2006.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. Letters to Nature, 354, 1991.

ISMAIL, A.F., LORNA, W. **Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane**. Separation and Purification Technology, 27, 173–194, 2002.

JEAN, Y.C., HUNG, W.S., LO, C.H., CHEN, H., LIU, G., CHAKKA, L., CHENG, M.L., NANDA, D., TUNG, K.L., HUNANG, S.H., LEE, K.R., LAI, J.Y., SUN, Y.M., HU, C.C., YU, C.C. **Applications of positron annihilation spectroscopy to polymeric membranes**. Desalination, 234, 89-98, 2008.

KIM, S. **High Permeability/High Diffusivity Mixed Matrix Membranes For Gas Separations**, Dissertation - Blacksburg, VA Chemical Engineering, 2007.

KIM, S., PECHAR, T. W., MARAND, E. **Poly (imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation**, Desalination, 192, 330–339, 2006.

KOHL, A.L., NIELSEN, R. **Gas Purification**. 5 Ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997.

KOZERSKI, G. R., HESS, S. C. **Estimativa dos poluentes emitidos pelos ônibus e micro-ônibus de Campo Grande/MS, empregando como combustível diesel, biodiesel ou gás natural**. Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, 11, 2, 113-117, 2006.

KULPRATHIPANJA, S. **Separation of polar gases from nonpolar gases**. US Patent 4, 606,740, 1986.

KULPRATHIPANJA, S. **Preparation of gas selective membranes**. US Patent 4, 751,104, 1988.

LOBO, A. O., MARTIN, A.A., ANTUNES, E.F., TRAVA, A. V. J., CORAT, E.J. **Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 24, 2, 98-103, 2005.

MANO, E.B., MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. 2 Ed., São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.

MARQUES, L. J. M. **Espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do pósitron no estudo dos processos de relaxação e absorção de umidade num polímero comercial**. Dissertação. Faculdade de Ciência e Tecnologia – Departamento de Física – Universidade de Coimbra. Coimbra, 2010.

MC NALLY, T., POSTSCHKE, P., HALLEY, P., MURPHY, M., MARTIN, D., BELL, S.E.J., BRENNAM, G.P., BEIN, D., LEMOINE, P., QUIN, J.P. **Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites**. Polymer, 46, 8222-8232, 2005.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Holanda: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.

NING, Q.I., WEI, G., ZHIFEN, W., BO, WANG, Y., YANG, C. **Gas permeability and free volume hole properties of interpenetrating polymer network studied by positrons**. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 12, 2, 271-274, 2007.

NOUR, M., BEREAN, K., BALENDHRAN, S., OU, J.Z., PLESSIS, J. Du., MCSWEENEY, C., BHASKARAN, M., SRIRAM, S., KALANTAR-ZADEH, K. **CNT/PDMS composite membranes for H₂ and CH₄ gas separation**. International Journal of Hydrogen Energy, 38, 10494-10501, 2013.

NOUR, M., BEREAN, K., GRIFFIN, M.J., MATTHEWS, G.I., BHASKARAN, M., SRIRAM, S., KALANTAR-ZADEH, K. **Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation**. Sensors and Actuators B: Chemical, 161, 982–988, 2012.

PARK, H.B., JUNG, C.H., KIM, Y.K., NAM, S.Y., LEE, S.Y., LEE, Y.M. **Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly(imide siloxane): the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases.** Journal of Membrane Science, 235, 87–98, 2004.

PARO, A. C. **Estudo da contribuição do gás natural no setor elétrico – uma análise de cenários de sua expansão nos setores de geração termelétrica, cogeração e residencial.** Dissertação. Escola Politécnica/Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. **Introdução à espectroscopia.** 4. Ed. São Paulo: LTC, 2010.

QIU, J. **Nanocomposite gas separation membrane.** Dissertation. University of Hamburg, 2009.

RAHARJO, R.D., FREEMAN, B.D., PAUL, D.R., SARTI, G.C., SANDERS, E.S. **Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane).** Journal of Membrane Science, 306, 75-92, 2007.

REIS, L. B., FADIGAS, E. A. A., CARVALHO, C. E. **Energia, Recursos Naturais e a Prática do Desenvolvimento Sustentável.** 2. Ed., São Paulo, 2005.

REZAKAZEMI M., SHAHVERDI M., SHIRAZIAN S., MOHAMMADI T. **Park A. CFD simulation of water removal from water/ethylene glycol mixtures by pervaporation.** Chemical Engineering Journal, 168, 60-67, 2011.

REZAKAZEMI, M., AMOOGHIN, A.E., MONTAZER-RAHMATI, M.M., ISMAIL, A.F., MATSUURA, T. **State of the art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions.** Progress in Polymer Science, 39, 817–861, 2014.

ROBESON, L. M. **Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes,** Journal Membrane Science, 62, 165, 1991.

ROBESON, L.M. **The upper bound revisited**, Journal of membrane Science, 320, 390-400, 2008.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Editora Unesp, São Paulo, 1995.

SALES, J.A., PATRÍCIO, P.S.O, MACHADO, J.C, SILVA, G.G, WINDMOLLER, D. **Systematic investigation of the effects of temperature and pressure on gas transport through polyurethane/poly(methylmethacrylate) phase-separated blends**. Journal of Membrane Science 310, 129–140, 2008.

SANDERS, D.F, SMITH, Z.P, GUO, R, ROBESON, L.M, MCGRATH, J.E, PAUL, D.R, FREEMAN, B.D. **Energy efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review**. Polymer 54, 4729-4761, 2013.

SANGIL, K., PECHAR, T. W., MARAND, E. **Poly (imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation**. Desalination 192, 330–339, 2006.

SANTOS, E. M., FAGÁ, M. T. W., BARUFI, C. B., POULALLION, P. L. **Gás natural: a construção de uma nova civilização. Estudos Avançados**. São Paulo, 21, 59, 67-90, 2007.

SCHOLES, C.A., STEVENS, G.W., KENTISH, S.E. **Membrane gas separation applications in natural gas processing**. Fuel, 96, 15-28, 2012.

SADRZADEH, M., MOHAMMAD, A., KAZEM, S., TORAJ, M. **Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane**. Journal of membrane Science, 342, 236-250, 2009.

SADRZADEH, M., SALJOUGH, E., SHAHIDI, K., MOHAMMADI, T. **Preparation and characterization of a composite PDMS membrane on CA support**. Polymers for Advanced Technologies, 21, 568-577, 2010.

SHAMSABADI, A.A., KARGARI, A., BABAHEIDARI, M.B. **Preparation, characterization and gas permeation properties of PDMS/PEI composite asymmetric**

membrane for effective separation of hydrogen from H₂/CH₄ mixed gas. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 1410-1419, 2014.

SHAMSABADI, A.A., KARGARI, A., BABAHEIDARI, M.B., LAKI, S., AJAMI, H. **Role of critical concentration of PEI in NMP solution on gas permeation characteristics of PEI gas separation membranes.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 677-689, 2013.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., STANLEY, R.C. **Fundamentos da Química Analítica.** Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo, Ed.Thomson, 2007.

SKOULIDAS, A.I, ACKERMAN, D.M, JOHNSON, J.K, SHOLL, D.S. **Rapid Transport of Gases in Carbon Nanotubes.** Physical Review Letters, 89, 18, 2002.

SOARES, M.C.F. **Medidas de permeabilidade, difusão e solubilidade em membranas poliméricas.** Monografia. Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química, 2008.

TRINDADE, J. F. **Nanotubos de carbono: Propriedades e funcionalização.** Egitan Sciencia, 2011.

PETROQUÍMICA. Disponível na internet em:

<http://turma4petroquixadatarde.blogspot.com.br/2011/05/gas-natural.html>. Acesso em 30 de Agosto 2014.

VENNA, S.R., CARREON M.A. **Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation.** Journal American Chemical Society, 132, 76-8, 2009.

VU, D.Q., KOROS, W.J., MILLER, S.J. **High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes.** Industrial Engineering Chemistry Research, 41, 367-80, 2001.

YAMPOLSKII, Y., PINNAU, I., FREEMAN, B. **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation.** John Wiley & Sons Ltd. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2006.

ZHANG, Y., SUNARSO, J., LIU, S., WANG, R. **Current status and development of membrane for CO₂/CH₄ separation: A review.** International Journal of Greenhouse Gas Control 12, 84-107, 2013.

ZIMMERMAN, C. M., SINGH, A., KOROS, W. J. **Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations.** Journal Membrane Science, 137, 145, 1997.

ZOU X, ZHANG G, THOMAS S, ZHU G, VALTCHEV V, MINTOYA S. **Co₃(HCOO)₆ microporous metal-organic framework membrane for separation of CO₂/CH₄ mixtures.** Chemistry 17,12076–12083, 2011.

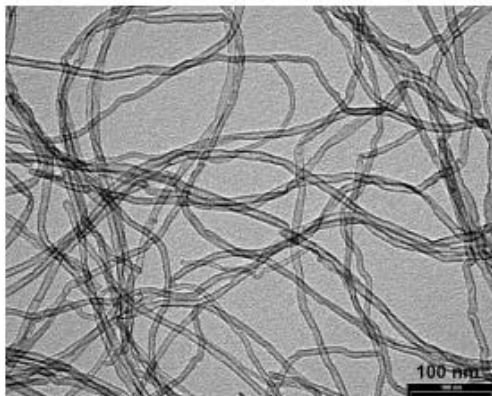
ANEXO 01



Ref: NANOCYL™ NC7000 – 10 March 2009 - V05

NANOCYL™ NC7000 series - Product Datasheet – Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes

General information



NANOCYL™ NC7000 series, thin multi-wall carbon nanotubes, are produced via the catalytic carbon vapor deposition (CCVD) process.

A primary interest is in applications requiring low electrical percolation threshold such as high-performance electrostatic dissipative plastics or coatings.

NC7000 is available in powder form in quantities starting at 2 kg to multi-tons.

Pre-dispersed forms are also available (PLASTICYL™, EPOCYL™, AQUACYL™).

ANEXO 02

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



Analysis		Report	
Operator: llda	Date: 2014/03/14	Operator:	Date: 3/14/2014
Sample ID: hm26032014	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\sttn_A_20140314_0.qps	
Sample Desc:	Comment:		
Sample weight: 0.061 g	Sample Volume: 0.061 cc	Sample Density: 1 g/cc	
Outgas Time: 0.0 hrs	OutgasTemp: 0.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 180/180 sec (ads/des)	
Analysis Time: 44.2 min	End of run: 2014/03/14 0:00:00	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 1			

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.64361e-02	63.5281	6.1332e-01	2.16833e-01	82.8015	2.6754e+00
8.70493e-02	68.3847	1.1156e+00	2.57585e-01	88.2208	3.1467e+00
1.31889e-01	73.1086	1.6627e+00	2.97234e-01	94.0813	3.5970e+00
1.75086e-01	77.8105	2.1825e+00			

MBET summary

Slope =	11.905
Intercept =	8.046e-02
Correlation coefficient, r =	0.999891
C constant =	148.956
Surface Area =	290.568 m²/g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m²/g]
2.97234e-01	94.0813	3.5970e+00	12.1014	287.7777