

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS E TECNOLOGIA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO SOBRE A
PERMEAÇÃO DE GASES (CO₂/CH₄) ATRAVÉS DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS ASSIMÉTRICAS DE PVDF E PSF**

LUCAS DAVID BIONDO

Caxias do Sul, 2014.

Lucas David Biondo

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO SOBRE A
PERMEAÇÃO DE GASES (CO₂/CH₄) ATRAVÉS DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS ASSIMÉTRICAS DE PVDF E PSF**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado pelo Prof. Dr. Marcelo Godinho.

Caxias do Sul, 2014.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B615i Biondo, Lucas David, 1984-
Influência da temperatura e da pressão sobre a permeação de gases (CO₂/CH₄) através de membranas poliméricas assimétricas de PVDF e PSF / Lucas David Biondo. - 2014.
89 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2014.
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho.

1. Filtração por membranas. 2. Temperatura. 3. Pressão. I. Título.

CDU 2.ed.: 66.081.6

Índice para o catálogo sistemático:

1. Filtração por membranas	66.081.6
2. Temperatura	66-97
3. Pressão	66-98

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Nicole Tirello Acquolini – CRB 10/2297

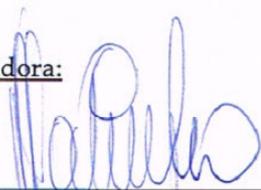
“INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO SOBRE A
PERMEAÇÃO DE GASES (CO₂/CO₄) ATRAVÉS DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS ASSIMÉTRICAS DE PVDF E PSF.” (SIGILOSO)

Lucas David Biondo

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 14 de julho de 2014.

Banca Examinadora:



Dr. Marcelo Godinho
Orientador
Universidade de Caxias do Sul
(UCS)



Dr. Bruno München Wenzel
Universidade Federal da Fronteira Sul
(UFFS)



Dr. Nilson Romeu Marcilio
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(UFRGS)



Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Dedicado a quem me conhece e quer o meu bem.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, minha irmã e à Janine, pelo incentivo e compreensão em todos os momentos ao longo do passar dos anos. Agradeço por estarem sempre presentes em todas as etapas da minha vida e pelos momentos felizes, que nos fazem seguir em frente.

Ao meu orientador, Marcelo Godinho, pelo apoio, atenção, perseverança e competência dedicadas ao longo do trabalho, e principalmente por me estimular a cursar o mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Companhia Estadual de Energia Elétrica – CEEE, pelo financiamento do trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais pelo suporte aos ensaios realizados, e à Jocelei Duarte, pela grande colaboração e paciência no desenvolvimento do trabalho.

Às Professoras Aline e Camila, bem como ao Professor Altafini pelo grande apoio prestado.

À gurizada pelo apoio e pelos momentos de descontração.

À todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Muito obrigado!

**“A idade do corpo sempre acompanha a idade da cabeça,
mas a idade da cabeça nem sempre acompanha a idade do
corpo.”**

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Biogás, gás natural e biometano.....	20
2.2 Materiais Poliméricos.....	23
2.3 Morfologia das membranas.....	24
2.3.1 Solvente.....	27
2.3.2 Efeito da taxa de cisalhamento.....	28
2.3.3 Efeito da temperatura no banho de coagulação e tempo de imersão precipitação.....	29
2.4 Processos de Separação por Membranas (PSM).....	30
2.4.1 Mecanismos de Separação de Gases por Membranas.....	31
2.4.1.1 Mecanismos de fluxo convectivo e difusão de Knudsen.....	35
2.4.1.2 Influência da pressão nos mecanismos de fluxo convectivo e difusão de Knudsen.....	37
2.4.1.3 Influência da temperatura nos mecanismos de fluxo convectivo e difusão de Knudsen.....	38
2.4.1.4 Mecanismo de sorção-difusão.....	39
2.4.1.4.1 Sorção.....	40
2.4.1.4.2 Difusão.....	41
2.4.1.5 Modelos do mecanismo de sorção-difusão.....	41
2.4.1.6 Influência da pressão no mecanismo de sorção-difusão.....	45
2.4.1.7 Influência da temperatura no mecanismo de sorção-difusão.....	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1 Materiais.....	56
3.2 Síntese das membranas poliméricas.....	56
3.3 Procedimento experimental.....	58
3.4 Compactação das membranas.....	59
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1 Desempenho das membranas de PVDF.....	60
4.2 Desempenho das membranas de PSf.....	65
4.2.1 Influência da Pressão sobre a permeação dos gases CO ₂ /CH ₄	65
4.2.2 Influência da Temperatura sobre a permeação dos gases (CO ₂ /CH ₄).....	69
4.2.3 Modelo <i>Dual Mode</i>	71
4.3 Formação de defeitos em membranas.....	76
4.4 Dados de permeabilidade e seletividade em membranas poliméricas.....	78
CONCLUSÕES.....	80
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do biogás.....	21
Tabela 2. Potencial de produção de biogás de diferentes fontes de dejetos.	21
Tabela 3. Propriedades do CO ₂ e do CH ₄	32
Tabela 4. Resultados de permeabilidade e seletividade de membranas de PSf encontrados na literatura.....	51
Tabela 5. Polímeros utilizados na síntese das membranas.	56
Tabela 6. Variação dos parâmetros para obtenção das membranas poliméricas.	57
Tabela 7. Caminho livre das moléculas dos gases CO ₂ e CH ₄ a uma temperatura de 35°C.....	61
Tabela 8. Comparação de resultados de permeabilidade nas membranas de PVDF com a literatura.	63
Tabela 9. Energias de ativação de permeação para as membranas de PVDF (M1 e M2).....	64
Tabela 10. Seletividades da membrana M6 sob diferentes pressões de alimentação a temperatura de 35°C.....	66
Tabela 11. Energias de ativação de permeação para as membranas M5, M6 e M7.	71
Tabela 12. Constantes do modelo <i>dual mode</i> para permeação de CO ₂ em membranas de PSf.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Degradação da matéria orgânica em um processo anaeróbio (Adaptado de GUJER & ZEHNDER, 1983).	20
Figura 2. Aplicações do gás natural e biometano.	22
Figura 3. Representação da estrutura química da PSf (Adaptado de HÖLCK <i>et al.</i> , 2013).	23
Figura 4. Representação da estrutura química do monômero (Adaptado de Solvay, 2011).	24
Figura 5. Representação esquemática da interface solvente/não solvente/polímero (Adaptado de Poole <i>et al.</i> , 2000).	25
Figura 6. Membrana com defeitos superficiais (Adaptado de Baker, 2004).	26
Figura 7. Representação de camada suporte porosa contendo macrovazios (Adaptado de CONESA <i>et al.</i> , 2007).	27
Figura 8. Representação esquemática de um PSM (Adaptado de MARKOS, 2011).	30
Figura 9. A) Membrana assimétrica porosa; B) Membrana assimétrica com camada seletiva densa e camada suporte porosa; C) Membrana assimétrica composta com camada seletiva densa e camada suporte porosa. (Adaptado de SRIDHAR, 2007).	31
Figura 10. Mecanismos de separação de gases (Adaptado de Baker, 2004).	32
Figura 11. Representação do limite superior de Robeson (Adaptado de Robeson, 2008).	34
Figura 12. Caminho livre das moléculas (λ) e raio dos poros (r). $r < \lambda$ = Difusão de Knudsen, $\lambda < r$ = Fluxo convectivo.	36
Figura 13. Fluxo total em função do raio do poro pelo caminho livre da molécula (Adaptado de Baker, 2004).	36
Figura 14. A) Difusão de um gás não condensável através de poros; B) Difusão de um gás condensável através de poros. (Adaptado de Baker, 2004).	37
Figura 15. Influência da temperatura na difusão superficial (Adaptado de YAMPOLSKII, 2010).	39
Figura 16. Modelo molecular de energia ativada para difusão proposto por Brandt. (Adaptado de Henchman, 1995).	42
Figura 17. Modelo molecular de energia ativada para difusão proposto por DiBenedetto. (Adaptado de Henchman, 1995).	42
Figura 18. Modelo molecular de energia ativada para difusão proposto por Pace & Datyner. (Adaptado de Pandey, 2001).	42
Figura 19. Representação esquemática do modelo de volume livre (Adaptado de Henchman, 1995).	43
Figura 20. Configuração eletrônica de grupos funcionais presentes em polímeros. A) Éter, B) Carbonila, C) Anéis aromáticos (Nalawade <i>et al.</i> , 2006b).	43
Figura 21. Representação esquemática das cadeias poliméricas (vermelho e amarelo) e do volume livre saturado (lilás) relacionado a capacidade de sorção de Langmuir (CORDOVA-MATEO <i>et al.</i> , 2013).	44
Figura 22. Comportamento do modelo <i>dual mode</i> em função da pressão (Adaptado de BAKER, 2004).	45
Figura 23. Influência da pressão sobre o coeficiente de permeabilidade em membranas poliméricas (Adaptado de BASILE & NUNES, 2011).	46

Figura 24. Influência da pressão sobre o coeficiente de solubilidade em membranas poliméricas (Adaptado de BASILE & NUNES, 2011).	47
Figura 25. Influência da pressão sobre o coeficiente de difusividade em membranas poliméricas (Adaptado de BASILE & NUNES, 2011).	47
Figura 26. Influência da pressão no coeficiente de solubilidade (Adaptado de HU <i>et al.</i> , 2003).....	48
Figura 27. Influência do incremento da pressão de operação na A) Permeabilidade e B) Solubilidade em membranas poliméricas assimétricas de PSf a 35°C (Adaptado de SCHOLES <i>et al.</i> , 2010).	49
Figura 28. Influência da pressão em membranas poliméricas (Adaptado de McHATTIE <i>et al.</i> , 1991).	50
Figura 29. Influência da pressão sobre os modos de Langmuir e Henry nos coeficientes de A) solubilidade e B) difusividade (Adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2002).	50
Figura 30. Influência da temperatura sobre a solubilidade (A) e difusividade (B) em membranas poliméricas (Adaptado de LIN & CHUNG, 2001).	53
Figura 31. Influência da temperatura em membranas poliméricas (Adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2011).	53
Figura 32. Influência da temperatura (A) e da pressão (B) em membranas poliméricas (Adaptado de WANG & KAMIYA, 1995).	54
Figura 33. Influência da pressão e da temperatura em membranas poliméricas de (Adaptado de SCHOLES <i>et al.</i> 2010).	55
Figura 34. Fluxograma da síntese de membranas poliméricas.....	57
Figura 35. Sistema de permeação de gases. 1 – Cilindro de gás; 2 – Válvula reguladora de pressão; 3 – Rotâmetro; 4 – Banho termostático; 5 – Termopar; 6 – Célula de permeação; 7 – Bolhometro.	58
Figura 36. Permeabilidade nas membranas de PVDF (M1 e M2) em função da pressão de alimentação a uma temperatura de 35°C.....	60
Figura 37. MEV da seção transversal das membranas de PVDF M1 5°C (A) x3000 e (B) x10000 e M2 40°C (C) x3000 e (D) x10000.	61
Figura 38. Seletividade das membranas de PVDF M1 e M2 em função da pressão de alimentação a uma temperatura de 35°C.	62
Figura 39. Permeabilidade nas membranas de PVDF M1 e M2 em função da temperatura de operação a uma pressão de alimentação de 2 bar.	63
Figura 40. Permeabilidade da membrana de PSf M6 em função da pressão a temperatura de 35°C.	65
Figura 41. MEV da seção transversal da membrana de PSF M6.	66
Figura 42. Permeabilidade da membrana de PSf M5 em função da pressão a temperatura de 35°C.	67
Figura 43. MEV da seção transversal da membrana de PSF M5.	67
Figura 44. Permeabilidade da membrana de PSf M7 em função da pressão a temperatura de 35°C.	68
Figura 45. MEV da seção transversal da membrana de PSF M7.	69
Figura 46. Permeabilidade da membrana M5 em função da temperatura de operação sob diferentes pressões de alimentação.....	69

Figura 47. Permeabilidade da membrana M6 em função da temperatura de operação sob diferentes pressões de alimentação.....	70
Figura 48. Permeabilidade da membrana M7 em função da temperatura de operação sob diferentes pressões de alimentação.....	70
Figura 49. Permeabilidade predita pelo modelo <i>dual mode</i> em membranas de PSf para a permeação de CO ₂ a 35°C.	72
Figura 50. Coeficiente de solubilidade do CO ₂ nas membranas de PSf em função da pressão de alimentação a temperatura de 35°C.....	73
Figura 51. Coeficiente de difusividade do CO ₂ nas membranas de PSf em função da pressão de alimentação a temperatura de 35°C.....	73
Figura 52. Coeficiente de difusividade em regime estacionário.....	74
Figura 53. Solubilidade do CO ₂ nas membranas de PSf (M5, M6 e M7) em função da temperatura de alimentação a uma pressão de 2 bar.	75
Figura 54. Difusividade do CO ₂ nas membranas de PSf (M5, M6 e M7) em função da temperatura de alimentação a uma pressão de 2 bar.	75
Figura 55. Permeabilidade nas membranas de PSf (M3 e M4) em função da pressão de alimentação a uma temperatura de 35°C.....	77
Figura 56. Imagens da seção transversal da membrana M3 (PSf).....	77
Figura 57. Imagens da seção transversal da membrana M4 (PSf).....	78
Figura 58. Limite Superior de Robeson (Adaptado de Robeson, 2008).	79

LISTA DE SÍMBOLOS

α_{ij}	Seletividade entre duas espécies i e j
λ_i	Caminho livre da espécie i (m)
η	Viscosidade
ΔH	Variação da entalpia de sorção do gás no polímero (kJ.mol^{-1})
Å	Unidade de medida Angstrom
A_m	Área de membrana requerida para a permeação (m^2)
b	Constante de afinidade de Langmuir (atm^{-1})
<i>Barrer</i>	Unidade de medida de Permeabilidade
C	Concentração total do gás na matriz polimérica (cm^3 (CNTP) gás . cm^{-3} polímero)
C_D	Concentração de Henry ($\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$)
C_H	Concentração de Langmuir ($\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$)
C'_H	Capacidade de sorção de Langmuir ($\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$)
CO_2	Dióxido de carbono
CH_4	Metano
D_i	Coefficiente de difusividade da espécie i ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
D_j	Coefficiente de difusividade da espécie j ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
D_D	Coefficiente de difusividade associado à Lei de Henry ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
D_H	Coefficiente de difusividade associado a Langmuir ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
D_o	Fator pré-exponencial de difusividade ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
E_D	Energia de ativação de difusão do polímero (kJ.mol^{-1})
E_P	Energia de ativação de permeação do polímero (kJ.mol^{-1})
$J_{mol,i}$	Fluxo molecular da espécie i
$J_{com,i}$	Fluxo convectivo da espécie i
J_i	Fluxo da espécie i ($\text{m}^3(\text{CNTP}).\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
K_D	Coefficiente de solubilidade da lei de Henry ($\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$)
k_B	Constante de Boltzmann (J.K^{-1})
l	Espessura da membrana (m)
L	Comprimento do poro da membrana
M	Massa molar

P_i	Permeabilidade da espécie i (m^3 (CNTP). $\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)
P_j	Permeabilidade da espécie j (m^3 (CNTP). $\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)
P_a	Pressão de alimentação (bar)
P_p	Pressão de permeado (bar)
P_o	Fator pré-exponencial de permeabilidade (m^3 (CNTP). $\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)
P	Pressão (bar)
P_a	Pressão de alimentação (bar)
P_p	Pressão de permeado (bar)
q_p	Vazão total de gás permeado (m^3/h)
$q_{p,i}$	Vazão de gás permeado da espécie i (m^3/h)
R	Constante universal dos gases ($\text{kJ}/\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r_p	Raio do poro
S_i	Coefficiente de solubilidade da espécie i (m^3 (CNTP). m^{-3})
S_j	Coefficiente de solubilidade da espécie j (m^3 (CNTP). m^{-3})
S_o	Fator pré-exponencial de solubilidade (m^3 (CNTP). m^{-3})
T	Temperatura (K)
T_g	Temperatura de transição vítrea (K)
x_i	Fração molar da espécie i na alimentação
y_i	Fração molar da espécie i no permeado

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>CNTP</i>	Condições Normais de Temperatura e Pressão
<i>DMAc</i>	N, N – Dimetilacetamida
<i>DMF</i>	N,N'-dimetilformamida
<i>GPU</i>	Unidade de medida de Permeância (Gas Permeation Unit)
<i>HMPA</i>	Hexametil-fosfoxotriamida
<i>LPQM</i>	Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais
<i>M1</i>	Membrana de PVDF
<i>M2</i>	Membrana de PVDF
<i>M3</i>	Membrana de PSf
<i>M4</i>	Membrana de PSf
<i>M5</i>	Membrana de PSf
<i>M6</i>	Membrana de PSf
<i>M7</i>	Membrana de PSf
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>NMP</i>	Metil-1 Pirrolidona-2
<i>PSM</i>	Processos de Separação por Membranas
<i>PVDF</i>	Poli (fluoreto de vinilideno)
<i>PSf</i>	Polissulfona
<i>THF</i>	Tetrahidrofurano

RESUMO

Atualmente, existe no mundo a necessidade de buscar alternativas aos combustíveis fósseis por fontes renováveis para a produção de energia. O gás natural possui vantagens significativas em relação a outros combustíveis fósseis, em especial pela redução nas emissões atmosféricas provenientes da sua combustão. O uso do metano presente no biogás é uma alternativa renovável ao uso do gás natural nas suas diversas aplicações, incluindo gás natural veicular. Para separação de metano, membranas têm recebido grande atenção devido às diversas vantagens, tais como eficiência energética na operação e baixo impacto ambiental com relação à outras tecnologias. Membranas poliméricas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polissulfona (PSf) foram sintetizadas através do método de inversão de fases. A realização de ensaios de permeação sob uma faixa de pressão de operação entre 2 e 5 bar, e sob uma faixa de temperatura de operação entre 20 e 45°C, e a análise da morfologia das membranas através de microscopia eletrônica de varredura em amostras das membranas, permitiram que fossem identificados os mecanismos de transporte atuantes nas membranas poliméricas. Os mecanismos de transporte contribuíram para a investigação e o entendimento da influência dos parâmetros de operação (temperatura e pressão) sobre a permeabilidade e a seletividade na separação de gases (CO₂/CH₄) nas membranas poliméricas. As membranas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) apresentaram elevada permeabilidade para ambos os gases em todas as pressões (2 a 5 bar) e temperaturas (20 a 45°C) estudadas, porém não se mostraram atraentes para esta aplicação devido à baixa seletividade na separação de gases, enquanto que as membranas de polissulfona (PSf) demonstraram boas perspectivas para esta aplicação, devido a uma melhor relação entre permeabilidade e seletividade. O incremento da pressão dentro da faixa estudada (2 a 5 bar) resultou em menores fluxos de permeado para o gás CO₂, e fluxos de permeado constantes e por vezes maiores para o gás CH₄. O incremento da temperatura aumentou o fluxo de permeado de ambos os gases.

Palavras-chave: Separação de gases, polissulfona, poli (fluoreto de vinilideno), mecanismo de transporte, temperatura, pressão.

ABSTRACT

Currently, there is a need in the world to substitute fossil fuels for renewable sources in the energy production. Natural gas has significant advantages over other fossil fuels, in particular the reduction in atmospheric emissions from their combustion. The use of methane, present in biogas, is a renewable alternative instead of using natural gas in its various applications, including as an alternative energy for vehicles. Within this context, polymeric membranes have received great attention due to several advantages, such as energy efficiency in operation and low environmental impact regarding to other technologies. Polymeric Membranes of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) and polysulfone (PSf) were synthesized by the phase inversion method. Permeation testing under a range of operating pressure between 2 and 5 bar, and under a range of operating temperature between 20 and 45 °C, together with morphology analysis by scanning electron microscopy, allowed to identify the transport mechanism acting in the polymeric membranes. The transport mechanisms contributed to investigate and understand the influence of operating parameters (temperature and pressure) on permeability and selectivity in gas separation (CO₂/CH₄) in the polymeric membranes. The membranes of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) showed high permeability to both gases at all pressures (2 to 5 bar) and temperatures (20 to 45 °C) studied,, however, not attractive for this application due to low selectivity in gas separation, while the membranes of polysulfone (PSf) showed good prospects for this application, due to a better relationship between permeability and selectivity. Increasing pressure within the studied range (2 to 5 bars) resulted in lower permeate fluxes for CO₂ and permeate flows constant and occasionally higher for CH₄. The increase in temperature increased the permeate flux of both gases.

Keywords: Gas separation, polysulfone, poly (vinylidene fluoride), transport mechanism, temperature, pressure.

1 INTRODUÇÃO

Existe no mundo a necessidade de buscar alternativas aos combustíveis fósseis por fontes renováveis para a produção de energia. O uso intensivo de combustíveis fósseis contribuiu significativamente para o aquecimento global. Segundo o Balanço Energético Nacional de 2011 o gás natural, composto basicamente de metano (CH_4), participa com 10,2% da oferta interna de energia no Brasil. Entre 2000 e 2010 foi observado um aumento em torno de 4 vezes na participação do gás natural na Matriz Energética Brasileira (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2012).

O gás natural possui vantagens significativas em relação a outros combustíveis fósseis, em especial pela redução nas emissões atmosféricas provenientes da sua combustão. Destaca-se pela ausência de óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado.

O biogás é composto basicamente de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), possuindo outros componentes traços (H_2S , siloxanos, compostos orgânicos voláteis, NH_3 , O_2 , CO , N_2) em sua composição. O uso do metano presente no biogás é uma alternativa renovável ao uso do gás natural nas suas diversas aplicações. O biometano é obtido a partir da remoção parcial do dióxido de carbono e da água, além dos componentes traços presentes no biogás, e apresenta em sua composição de 95% a 97% (v/v) de metano (KRICH *et al.*, 2005; RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

A remoção do CO_2 é de interesse para diversas aplicações. A remoção do CO_2 de correntes de biogás pode permitir o seu uso como substituto do gás natural. A remoção do CO_2 residual presente no gás natural minimiza a corrosão no transporte e armazenamento, e aumenta o poder calorífico do gás. A captura de CO_2 de emissões provenientes de processos de combustão de combustíveis fósseis minimiza os efeitos do aquecimento da atmosfera. Dentro deste contexto, as membranas poliméricas têm recebido grande atenção devido às diversas vantagens, tais como eficiência energética na sua operação e baixo impacto ambiental (BASU *et al.*, 2010a).

Diversos estudos (SCOTT, 1995; PANDEY & CHAUHAN, 2001; RUFFORD *et al.*, 2012; STERN, 1994) relatam a evolução da utilização de membranas em processos de separação de gases. Thomas Graham, em 1829, desenvolveu os primeiros experimentos para o transporte de gases e vapores em membranas poliméricas, sendo que em 1866, ele também publicou os conceitos preliminares de permeação de gases em termos do mecanismo de sorção-difusão. Fick,

em 1855, propôs descrições quantitativas do transporte de massa através de barreiras seletivas. Baseado nos modelos apresentados por Graham e Fick, que descreviam o fenômeno da difusão de gases através de membranas, em 1907, Benchold desenvolveu uma técnica, em uma membrana de nitrocelulose, para determinar propriedades físicas, como o tamanho de poro. Na década de 1930, Karplus melhorou a técnica de Benchold, e como resultado surgiram as membranas comerciais com separação a nível coloidal. Durante as décadas de 1940 e 1950, foram estudadas as aplicações de outros polímeros, sendo que tiveram aplicação significativa na filtração de amostras de água, ainda não sendo economicamente viáveis para escala industrial.

O primeiro uso de membranas para separação de gases em larga escala foi na década de 1940, nos Estados Unidos, no qual eram utilizadas membranas microporosas como meio permeante para a separação de isótopos de urânio. Loeb e Sourirajan, na década de 1960, desenvolveram membranas poliméricas para osmose inversa, realizando a sua síntese através do método de inversão de fases. As referidas membranas, formadas a partir do método de inversão de fases, são consideradas de segunda geração, apresentando como característica uma camada superficial fina e densa, responsável pela seletividade, e uma camada porosa, responsável pelo suporte, fornecendo maior resistência mecânica. Neste momento também houve uma evolução com relação aos polímeros utilizados, com maior atenção as poliamidas, polissulfonas, poli(fluoreto de vinilideno), policarbonatos, entre outros, tendo em vista o interesse industrial em tornar o processo economicamente competitivo. No ano de 1977, a Monsanto Co. foi a primeira empresa a investir na separação de gases através de membranas poliméricas. A empresa desenvolveu membranas para a recuperação de Hidrogênio (H_2). No início da década de 1980, tornaram-se disponíveis as membranas consideradas de terceira geração, conhecidas por serem membranas minerais ou inorgânicas, destacando-se os materiais cerâmicos, como a alumina, zircônia, sílica e hematita, com maior resistência mecânica (pressões superiores a 20 bar), tolerância a pH (tanto alcalino quanto ácido) e temperaturas superiores a $400^\circ C$, porém com custo mais elevado do que as membranas poliméricas.

Desta forma, o presente trabalho contribui para a investigação e o entendimento da influência da síntese de membranas poliméricas assimétricas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polissulfona (PSf), bem como dos parâmetros de operação (temperatura e pressão) das referidas membranas, sobre a permeabilidade e a seletividade na separação de gases (CO_2/CH_4).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados estudos de interesse relacionados aos seguintes assuntos: biogás, gás natural, biometano, materiais poliméricos vítreos e processos de separação por membranas (PSM). Também serão apresentados trabalhos associados à avaliação do efeito da temperatura e da pressão sobre a permeabilidade e a seletividade de membranas poliméricas na separação de gases.

2.1 Biogás, gás natural e biometano

O biogás tem se apresentado como uma alternativa potencial para produção de energia. Biogás é uma mistura de espécies químicas produzidas no processo de degradação de matéria orgânica. A Figura 1 apresenta as fases que ocorrem desde a matéria orgânica até a geração do metano em um processo anaeróbico. As principais etapas são denominadas hidrólise, fermentação e metanogênese.

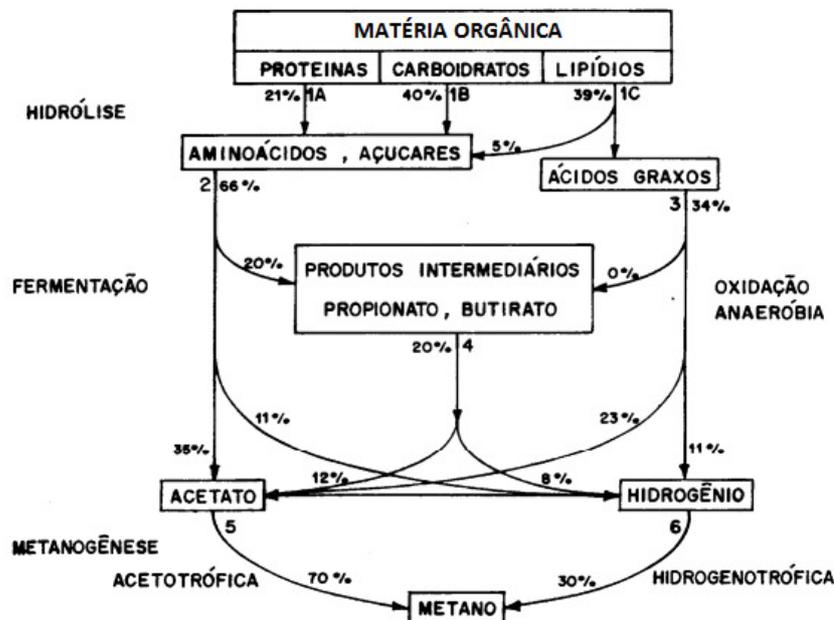


Figura 1. Degradação da matéria orgânica em um processo anaeróbico (Adaptado de GUJER & ZEHNDER, 1983).

Na hidrólise, a matéria orgânica complexa (proteínas, carboidratos e lipídios) é hidrolisada a compostos orgânicos mais simples (aminoácidos, açúcares e ácidos graxos). Após,

ocorre a fermentação dos aminoácidos e açúcares, formando produtos intermediários (butirato e propionato), acetato e hidrogênio, enquanto ocorre oxidação anaeróbia dos ácidos graxos, convertidos em hidrogênio e acetato. Os produtos intermediários também são convertidos em acetato e hidrogênio. Durante a fermentação também há geração de dióxido de carbono. Na etapa da biodegradação anaeróbia, arqueas acetotróficas convertem acetato a metano e dióxido de carbono (aproximadamente 70% da produção de metano), enquanto as arqueas hidrogenotróficas convertem hidrogênio e dióxido de carbono a metano (aproximadamente 30% da produção de metano).

A composição típica do biogás gerado durante a digestão anaeróbia é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do biogás.

Composto	% (v/v)
Metano (CH ₄)	40-75
Dióxido de carbono (CO ₂)	15-60
Água (H ₂ O)	5-10
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	0,005-2
Siloxanos	0 - 0,02
Hidrocarbonetos halogenados (COV)	0-0,6
Amônia (NH ₃)	0-1
Oxigênio (O ₂)	0-1
Monóxido de carbono (CO)	0-0,6
Nitrogênio (N ₂)	0-2

Fonte: RYCKEBOSCH *et al.*, 2011.

Dentre os resíduos orgânicos provenientes de dejetos de animais, existem diferentes potenciais de geração de biogás. A Tabela 2 apresenta exemplos do potencial de geração de biogás a partir de distintos dejetos de animais.

Tabela 2. Potencial de produção de biogás de diferentes fontes de dejetos.

Espécie	(m³ / kg de dejetos)
Bovina	0,023 ^a
Ovina/Caprina	0,016 ^b
Suína	0,040 ^a
Avícola	0,065 ^a

Fonte: ^aFAO,1996; ^bSASSE,1988.

O gás natural encontra-se em fase gás nas condições normais de temperatura e pressão. De maneira geral, o gás natural possui acima de 70% (v/v) de metano em sua composição, o que lhe confere alto poder calorífico, em torno de 9.400 kcal/m³ (COPAGAZ, 2012). Possui em sua composição de 5% a 15% (v/v) de etano e propano, e até 5% (v/v) de hidrocarbonetos de maior cadeia de carbonos, além de outras impurezas, como água, nitrogênio, dióxido de carbono e compostos de enxofre (BAKER, 2002).

Conforme Baker e Lokhandwala (2008), cerca de 5% de todo gás natural utilizado mundialmente (cerca de 2,8 trilhões de metros cúbicos) recebe tratamento através de processos de separação por membranas (PSM), a fim de aumentar a concentração de metano para atingir padrões de utilização em redes de distribuição.

O biometano surge como um substituto do gás natural nas suas diversas aplicações. Diversos estudos (STARR *et al.*, 2011; HERNANDEZ *et al.*, 2011; OSORIO & TORRES, 2009; RYCKEBOSCH *et al.*, 2011; TIPPAYAWONG & THANOMPONGCHART, 2010; SHAO *et al.*, 2012) vêm sendo conduzidos para a obtenção de biometano a partir do biogás. PSM tem sido utilizados para a remoção de CO₂, H₂O e dos componentes traços presentes no biogás (RAFIQ *et al.*, 2012; MAKARUK *et al.*, 2010; KÁRÁSZOVA *et al.*, 2012; FAVRE *et al.*, 2008; HARASIMOWICZ *et al.*, 2007).

O gás natural possui diversas aplicações, entre elas a geração de calor e energia elétrica (através da sua combustão), a utilização como combustível automotivo e a produção de hidrogênio através da reforma a vapor. A Figura 2 apresenta esquematicamente as aplicações do gás natural.

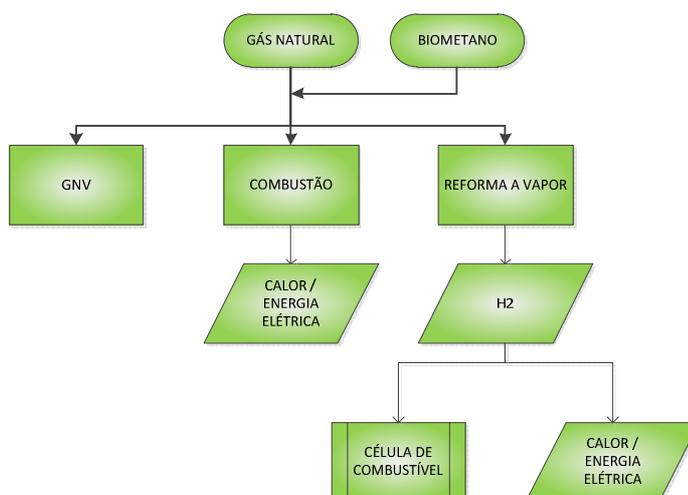


Figura 2. Aplicações do gás natural e biometano.

2.2 Materiais Poliméricos

Os polímeros vítreos estão abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), de forma que as suas cadeias poliméricas são rígidas (não apresentam movimentos). Polímeros acima da sua temperatura de transição vítrea se encontram em estado elastomérico. A partir da transição do estado vítreo para o elastomérico, as cadeias do polímero possuem maior mobilidade (BAKER, 2004).

Em materiais poliméricos vítreos, a difusão é mais importante, sendo o mecanismo governante no transporte de gases através da membrana. Nos materiais poliméricos elastoméricos, o mecanismo governante é a solubilidade, consequentemente permeando preferencialmente as moléculas maiores, mais condensáveis, como o propano e o butano (POOLE *et al.*, 2000).

Um dos polímeros vítreos mais investigados (JULIAN & WENTEN, 2012; ISMAIL & LAI, 2004; SCHOLES *et al.*, 2012; RAFIQ *et al.*, 2012; QIN & CHUNG, 2006; DENG & HÄGG, 2010; BASU *et al.*, 2010b; HÖLCK *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2003; ROBESON *et al.*, 2014; SCHOLES *et al.*, 2010; AROON *et al.*, 2010) para síntese de membranas, com propósito de utilizar em PSM para o par de gases CO_2/CH_4 é a PSf (Figura 3). A PSf possui baixo custo em relação a outros polímeros de alto desempenho, elevada resistência química (ácidos, álcalis, soluções salinas, detergentes, óleos e álcoois) e boas propriedades mecânicas.

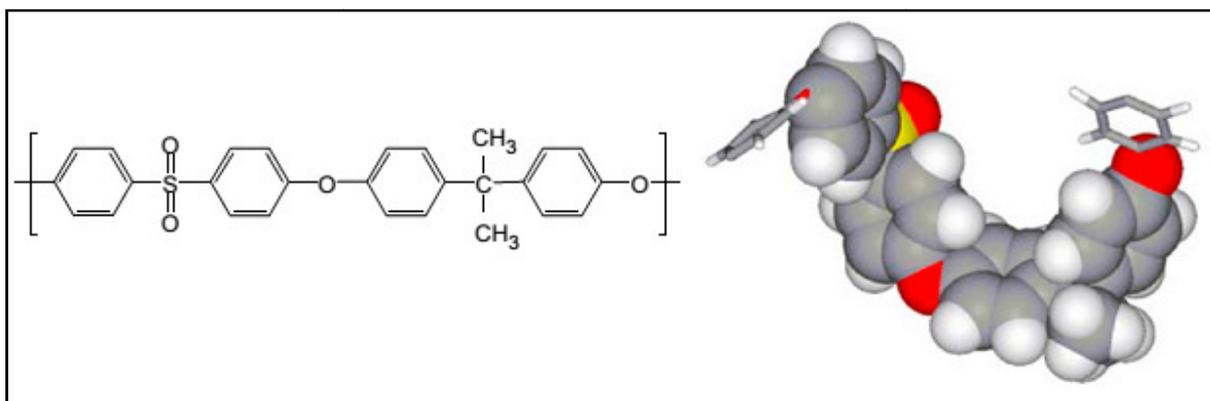


Figura 3. Representação da estrutura química da PSf (Adaptado de HÖLCK *et al.*, 2013).

A polissulfona exibe algumas regiões de transição no estado vítreo. As transições variam de acordo com o massa molecular do polímero. McHattie *et al.* (1991) encontraram as transições Alfa (α), Beta (β) e Gama (γ), com valores de 193, 85 e -80°C , respectivamente, onde a região de

transição α representa o começo das movimentações moleculares em larga escala relacionada à mudança vítreo-elastomérico, e a região de transição γ representa a temperatura onde ocorrem movimentações moleculares na matriz polimérica, aumentando com o aumento da temperatura até alcançar 193°C onde ocorre a transição para o estado elastomérico.

O PVDF, com sua fórmula apresentada na Figura 4, é um polímero semicristalino, atóxico e de alta resistência química.

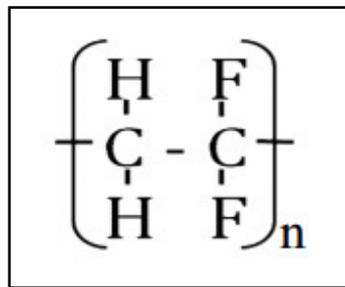


Figura 4. Representação da estrutura química do monômero utilizado para a produção de PVDF (Adaptado de Solvay, 2011).

Diversos estudos (CHOI *et al.*, 2010; DUARTE *et al.*, 2012; FENG *et al.*, 2013) vêm sendo conduzidos com a utilização de membranas poliméricas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) para a separação de gases, uma vez que o referido polímero possui estabilidade em atmosfera ácida ou básica (pH máximo 11) e na presença de oxidantes fortes. O PVDF é hidrofóbico, conseqüentemente sendo indicado para aplicações em ambientes úmidos. A utilização do PVDF também vem sendo estudada (REN *et al.*, 2012; FENG *et al.*, 2013; BANDYOPADHYAY *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2012) por apresentar estabilidade térmica, boas propriedades mecânicas, fácil processamento e elevada resistência a solventes.

De acordo com Capitão & Gregorio (2000) citados por Cherubini (2012), a transição de fase do polímero PVDF ocorre (estado vítreo para o estado elastomérico) a uma temperatura entre 160°C e 190°C, correspondendo à temperatura de transição α .

2.3 Morfologia das membranas

De acordo com Baker (2004), dentre os diferentes métodos de síntese de membranas poliméricas para separação de gases, destacam-se os seguintes:

- a) a separação de fases (membranas sintetizadas pela técnica de Loeb-Sourirajan);
- b) a polimerização interfacial (compreende a polimerização de uma camada extremamente fina de polímero na superfície de uma camada suporte microporosa polimérica)
- c) o revestimento por solução em compósito (compreende o revestimento por uma solução polimérica em uma camada suporte não polimérica);
- d) outros métodos, como deposição a plasma.

Embora sejam utilizados diferentes métodos para sintetizar membranas poliméricas, o mais usado é a separação de fases, também denominado de método de inversão de fases. Neste método, ocorrem as seguintes etapas:

- a) Evaporação do solvente: uma mistura de solventes é utilizada para formar a solução polimérica e ocorre a evaporação de um dos solventes modificando a solução e causando a precipitação do polímero;
- b) Precipitação em atmosfera: a solução polimérica é introduzida em uma atmosfera úmida, causando a precipitação do solvente, ou ainda a solução polimérica é aquecida e introduzida em uma atmosfera com baixa temperatura, onde o resfriamento da solução causa a precipitação do polímero;
- c) Precipitação por imersão: envolve o espalhamento de uma solução polimérica sobre uma superfície suporte plana, e posterior imersão em um banho de coagulação contendo um não solvente para precipitação do polímero e formação da membrana, conforme demonstrado pela Figura 5.



Figura 5. Representação esquemática da interface solvente/não solvente/polímero (Adaptado de Poole *et al.*, 2000).

O solvente presente na solução polimérica é transferido para o banho de não solvente, enquanto o não solvente é transferido para a solução polimérica, formando os poros da membrana. Neste momento ocorre a precipitação do polímero, formando a camada seletiva

densa. A estrutura porosa da membrana é ocupada pelo polímero em menor quantidade e os vazios ocupados pelo não solvente.

A Figura 6 demonstra os possíveis defeitos presentes em uma membrana assimétrica desenvolvida pelo método de inversão de fases de Loeb-Sourirajan.

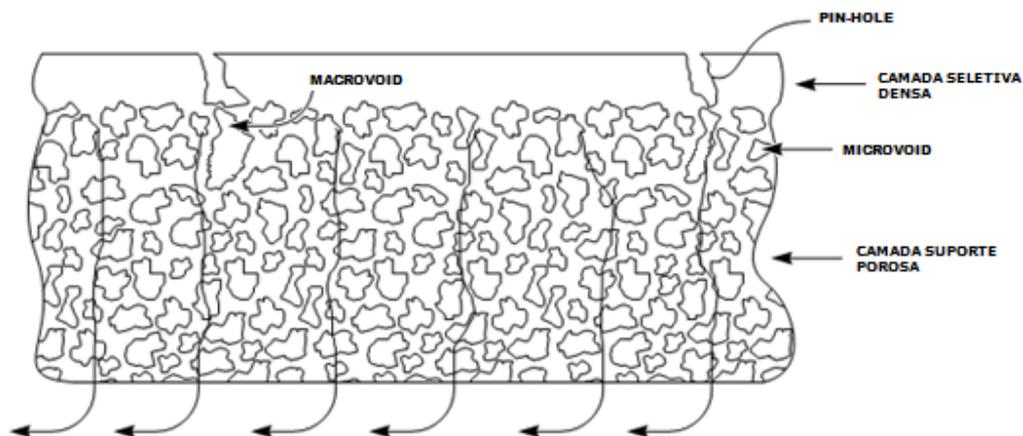


Figura 6. Membrana com defeitos superficiais (Adaptado de Baker, 2004).

A obtenção de uma membrana livre de defeitos (*defect-free*) depende de vários parâmetros específicos durante a sua síntese (método de inversão de fases por precipitação-imersão). Ismail *et al.* (2003) estudaram o efeito de alguns parâmetros durante a síntese de membranas de PSf através do método de inversão de fases. Os autores concluíram que a concentração do polímero, a concentração de solvente, a taxa de cisalhamento, o tempo de evaporação do solvente e a temperatura do banho de coagulação são os principais parâmetros para a obtenção de uma camada seletiva densa livre de defeitos. Os defeitos influenciam no mecanismo de transporte aumentando o fluxo através da membrana.

A espessura e a integridade da camada seletiva densa da membrana estão intimamente relacionadas com a evaporação do solvente durante a inversão de fases, onde a taxa de transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um parâmetro fundamental para o desenvolvimento de membranas livre de defeitos para a separação de gases (AROON *et al.*, 2010).

De acordo com Baker (2004) os estudos têm demonstrado que processos envolvendo separação de gases em membranas são mais sensíveis a menores defeitos nas membranas (como os *pin-holes*), que são defeitos formados devido a formação de uma camada seletiva muito fina

e/ou à presença de macrovazios (Figura 7), conferindo pouca resistência mecânica durante a aplicação de pressão.

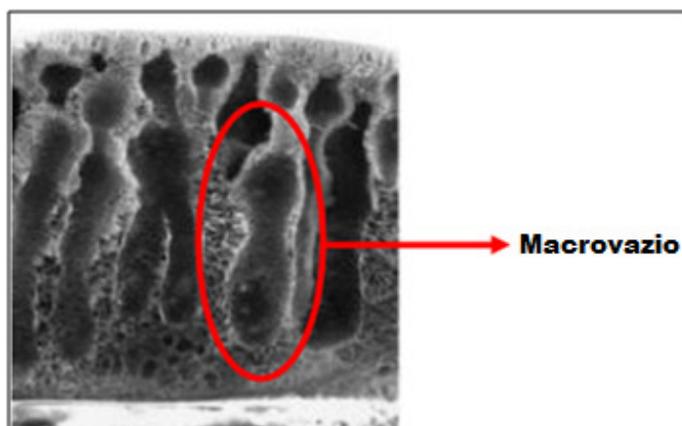


Figura 7. Representação de camada suporte porosa contendo macrovazios (Adaptado de CONESA *et al.*, 2007).

A formação dos macrovazios está associada a taxa de precipitação do polímero no banho de coagulação, onde um início imediato após a imersão colabora para a sua formação (PABBY *et al.*, 2009). Segundo Liu *et al.* (2011), a formação de macrovazios é indesejável, porque é a principal causa da redução nas propriedades mecânicas das membranas.

2.3.1 Solvente

As características do solvente em um sistema polímero/solvente/não solvente desempenha um papel fundamental na morfologia resultante da membrana polimérica (MULDER, 1996). Diversos solventes vêm sendo utilizados na síntese de membranas poliméricas: Metil-1 Pirrolidona-2 (NMP), Tetrahydrofurano (THF), N, N – Dimetilacetamida (DMAc), Hexametil-fosfoxotriamida (HMPA), Trimetil Fosfato (TMP), Trietilfosfato (TEP) N,N'-dimetilformamida (DMF), Clorofórmio e Cloreto de metileno.

Vários estudos (AHMAD *et al.*, 2012; JULIAN & WENTEN, 2012; RAFIQ *et al.*, 2011, IQBAL *et al.*, 2008; AROON *et al.*, 2010) envolvendo a transferência entre o não solvente e o solvente na inversão de fases vêm sendo realizados, visando melhorar a difusividade do solvente presente na solução polimérica e o não solvente presente no banho de coagulação. Os estudos envolvem a utilização de aditivos não solventes, solventes mais fracos, solventes pouco voláteis e solventes mais voláteis na solução polimérica e/ou no banho de coagulação.

A síntese de membranas de PVDF pelo método da inversão de fases é reportada na literatura na presença de diversos solventes: DMF (CHERUBINI, 2012; SRIDHAR *et al.*, 2007), DMAc (CHOI *et al.*, 2010), HMPA (TAO *et al.*, 2013), TMP (TAO *et al.*, 2013), TEP (TAO *et al.*, 2013), NMP (SHI *et al.*, 2008; MANSOURIZADEH & ISMAIL, 2010). Da mesma forma, é relatada a utilização de distintos solventes na síntese de membranas de PSf: NMP (CHAKRABARTY, 2008a; WANG *et al.*, 2002; AROON *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2003; FENG *et al.*, 2002), THF (ISMAIL *et al.*, 2006; AROON *et al.*, 2010), DMAc (ISMAIL *et al.*, 2006; HU *et al.*, 2003; CHAKRABARTY *et al.*, 2008a), Clorofórmio (CONESA *et al.*, 2007; GHOSAL *et al.*, 1996; AHN *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2003), Cloreto de metileno (McHATTIE *et al.*, 1991), DMF (CONESA *et al.*, 2007).

Os solventes atuam de forma diferenciada com o material polimérico, resultando em membranas com diferentes estruturas morfológicas (camada suporte porosa e camada seletiva densa) resultando em variações na permeabilidade e seletividade dos gases.

A utilização de dois solventes na solução polimérica, sendo um solvente volátil e um menos volátil, influencia a taxa de evaporação do solvente, bem como a formação da camada seletiva densa e camada suporte porosa da membrana (AROON *et al.*, 2010).

De acordo com Ismail *et al.* (2003), a redução da razão entre solventes (solvente menos volátil em relação ao solvente volátil) aumenta a volatilidade da solução polimérica, e conseqüentemente incrementa a espessura da camada seletiva densa, enquanto diminui a porosidade na superfície de uma membrana, aumentando a probabilidade de síntese de uma membrana livre de defeitos. Conseqüentemente, mesmo com uma camada seletiva densa mais espessa, uma membrana com maior seletividade é formada quando a concentração do solvente menos volátil é menor na solução polimérica.

2.3.2 Efeito da taxa de cisalhamento

De acordo com Julian & Wenten (2012), a taxa de cisalhamento é definida pela razão entre a velocidade da faca durante o espalhamento da solução polimérica sobre a placa de vidro e a espessura da membrana.

Alguns estudos (ISMAIL *et al.*, 2003, ISMAIL *et al.*, 2006, ZHANG *et al.*, 2010, KUSWORO *et al.*, 2007, SHARPE *et al.*, 1999 e ISMAIL *et al.*, 1999) determinam que existe

uma taxa de espalhamento ótima, considerando a espessura utilizada na face de espalhamento e a velocidade de espalhamento. Quando a taxa de cisalhamento aplicada é muito baixa (velocidade de espalhamento reduzida ou espessura elevada), a membrana terá uma camada seletiva densa mais espessa, ou ainda se a taxa de cisalhamento aplicada é muito alta (velocidade de espalhamento elevada ou espessura reduzida), a membrana produzida terá uma camada seletiva densa mais fina e possivelmente apresentará defeitos na sua morfologia.

Ismail *et al.* (2003) variaram a taxa de cisalhamento (de 220 para 367 s⁻¹) na síntese de uma membrana de PSf, aumentando a velocidade de espalhamento, e constataram um aumento no fluxo de permeado de CO₂ e um aumento de aproximadamente 100% na seletividade com relação ao CH₄. Os autores concluíram que membranas preparadas com as mesmas concentrações de polímero e solvente, porém com diferentes taxas de cisalhamento, apresentam diferentes estruturas morfológicas devido às variações na velocidade de espalhamento da solução polimérica na placa de vidro.

2.3.3 Efeito da temperatura no banho de coagulação e tempo de imersão precipitação

O tempo de imersão-precipitação e a temperatura do banho de coagulação podem influenciar a morfologia, bem como afetar a formação da camada seletiva densa da membrana (CHEN *et al.*, 2007; ZHENG *et al.*, 2006).

Sínteses onde a precipitação do polímero inicia imediatamente após a imersão tendem a produzir membranas com uma camada seletiva densa mais fina, ou inexistente, e com uma camada suporte mais porosa, com formação de macrovazios. Nas sínteses onde a precipitação do polímero ocorre com atraso, a tendência é que a camada seletiva densa seja mais espessa, enquanto a camada suporte porosa presente em sua estrutura poros esféricos, livres de macrovazios (AROON *et al.*, 2010, CHAKRABARTY *et al.*, 2008b).

De acordo com Pesek e Koros (1994), o tempo adequado para evaporação do solvente é entre 10 e 15 s. O referido intervalo de tempo contribui para a formação de membranas livres de defeitos.

A variação da temperatura do banho de coagulação no método de inversão de fases gera alterações nas propriedades termodinâmicas e cinéticas da separação de fases do sistema, consequentemente modificando as condições e o resultado da inversão de fases

(CHAKRABARTY *et al.*, 2008a). CONESA *et al.* (2007) variaram a temperatura do banho de coagulação entre 5 e 40°C. As imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas indicaram que com o aumento da temperatura, houve uma diminuição do número e das dimensões dos macrovazios, sendo que a 40°C foram observados poucos macrovazios na estrutura da membrana. Zheng *et al.* (2006) constataram que o número de poros, por unidade de área da membrana aumentou com o incremento da temperatura do banho de coagulação, em função do aumento na taxa de transporte entre o solvente da solução polimérica e o não solvente do banho de coagulação.

2.4 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Uma das alternativas para obtenção do biometano é a purificação do biogás através de PSM. Uma membrana é uma barreira seletiva que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas, presentes em uma fase. A Figura 8 demonstra esquematicamente o funcionamento de uma membrana, onde a fração da corrente de alimentação que permeia a membrana é denominada de permeado, enquanto a fração retida é chamada de concentrado.

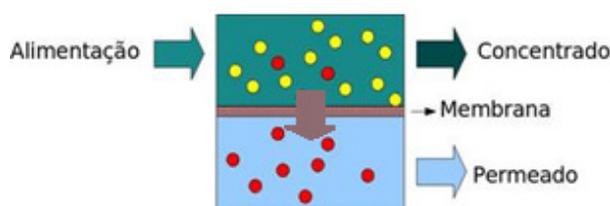


Figura 8. Representação esquemática de um PSM (Adaptado de MARKOS, 2011).

Membranas são desenvolvidas de acordo com a necessidade de cada processo, sendo constituídas de diversos materiais e formas, que irão prover diferentes seletividades e permeabilidades.

A definição da membrana adequada para uma determinada separação de gases é um desafio, devido à variedade de parâmetros do processo que devem ser avaliados. Inicialmente, deve ser considerado o fluxo e a seletividade para uma determinada mistura de gases. O desempenho da membrana deve ser avaliado com relação às condições de operação

(pressão/temperatura), resistência mecânica e durabilidade. Finalmente, a eficiência na separação deve ser levada em consideração com relação aos custos de cada caso avaliado (BAKER,2004).

O método de inversão de fases de Loeb-Sourirajan (utilizado neste estudo) sintetiza membranas assimétricas de um único material, com a porosidade e o tamanho de poro variando em diferentes camadas da membrana. Através de processos adicionais, como a polimerização interfacial, diferentes materiais podem ser adicionados na camada seletiva densa das membranas assimétricas sintetizadas pelo método de inversão de fases, com vistas a melhorar as características de permeabilidade e seletividade.

Com relação à configuração de membranas assimétricas, as membranas podem ser classificadas como integrais (constituídas de um único material), e compostas (constituída de dois ou mais materiais). A Figura 9 representa as possíveis configurações de uma membrana polimérica assimétrica.

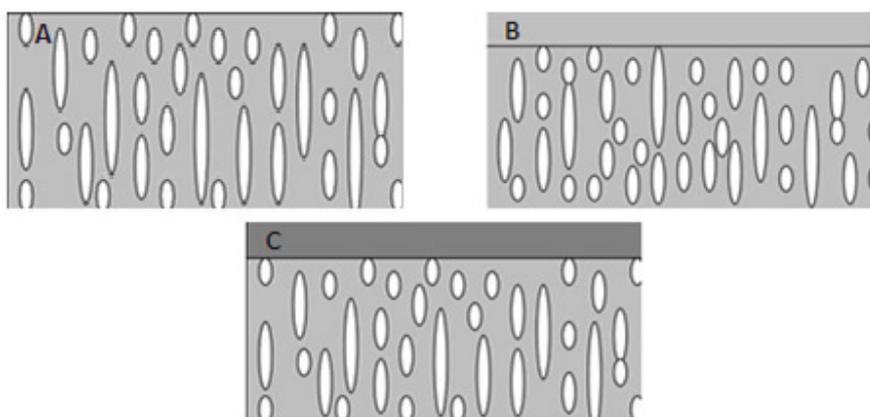


Figura 9. A) Membrana assimétrica porosa; B) Membrana assimétrica com camada seletiva densa e camada suporte porosa; C) Membrana assimétrica composta com camada seletiva densa e camada suporte porosa. (Adaptado de SRIDHAR, 2007).

As membranas podem ser preparadas segundo distintas geometrias: tubulares, planas (placa ou espiral) e fibras ocas (BAKER, 2004).

2.4.1 Mecanismos de Separação de Gases por Membranas

Para que ocorra o transporte de um gás através de uma membrana, é necessária a existência de uma força motriz. Os processos de separação por membranas (PSM) utilizam como força motriz o gradiente de pressão ou de concentração (SCHOLETS *et al.*, 2008).

Nos PSM, o transporte das espécies químicas pode ocorrer segundo os seguintes mecanismos: fluxo convectivo, difusão de Knudsen, peneiras moleculares e sorção-difusão. Os referidos mecanismos são apresentados esquematicamente na Figura 10.

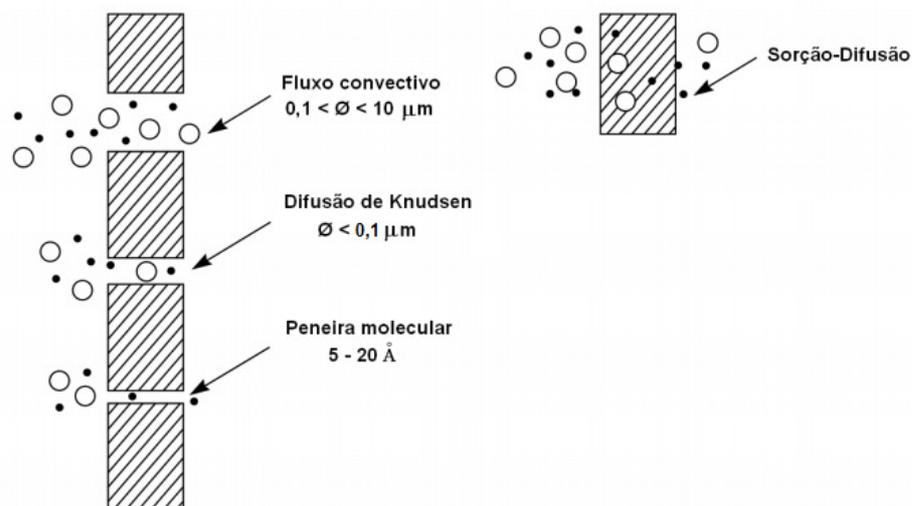


Figura 10. Mecanismos de separação de gases (Adaptado de Baker, 2004).

Quando os poros da membrana são da ordem de grandeza das dimensões das moléculas dos gases permeantes, as membranas se comportam como peneiras moleculares. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades do CO_2 e do CH_4 .

Tabela 3. Propriedades do CO_2 e do CH_4 .

Gás	CO_2	CH_4
Massa molecular (Da)	44,01	16,04
Diâmetro cinético σ (Å)	3,30	3,80
Temperatura crítica T_c (K)	304	191

Fonte: WANG *et al.*, 2002.

Em geral, a síntese de membranas poliméricas através de espalhamento não permite um controle rígido das dimensões dos poros, e conseqüentemente este tipo de membrana não atua como uma peneira molecular. Membranas inorgânicas são comumente utilizadas como peneiras moleculares (BASILE & GALLUCI, 2011; BURGGRAFF, 1996).

Independente do tipo de membrana utilizada, as propriedades de transporte (permeabilidade e seletividade) são utilizadas como parâmetros característicos dos PSM. A permeabilidade é determinada pela razão entre o fluxo de permeado e a respectiva força motriz, caracterizando-se pela capacidade de uma membrana no transporte de uma determinada espécie.

A seletividade é obtida pela razão entre as permeabilidades das espécies químicas, e mensura a habilidade da membrana em separar as respectivas espécies.

Em processos que utilizam membranas porosas, a permeabilidade e a seletividade estão diretamente associadas à relação entre o tamanho das moléculas a serem separadas e as dimensões dos poros da membrana. A microfiltração e a ultrafiltração são processos típicos associados às dimensões dos poros da membrana. Nos processos que empregam membranas densas (osmose inversa / pervaporação / permeação de gases), a seletividade depende da afinidade das espécies químicas com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) (BAKER, 2004).

O fluxo e a permeabilidade de uma espécie química através de uma membrana são dados a partir da Lei de Fick (equação 1).

$$J_i = \frac{q_{pi}}{A_m} = \frac{q_p Y_i}{A_m} = \frac{P_i}{l} (P_a x_i - P_p y_i) \quad (1)$$

Sendo que J_i é o fluxo da espécie i ($\text{m}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), q_p é a vazão total de gás permeado (m^3/h), q_{pi} é a vazão de gás permeado da espécie i (m^3/h) e A_m é a área de membrana requerida para a permeação (m^2). Y_i é a fração molar permeada da espécie i , P_i é a permeabilidade da espécie i ($\text{m}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), P_a e P_p são as pressões de alimentação e permeado (bar), x_i e y_i são as frações molares da espécie i na alimentação e no permeado, e l é a espessura da membrana (m).

A permeabilidade (P) das membranas geralmente é expressa em Barrer:

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

Em estruturas assimétricas, a permeabilidade por unidade de espessura, ou permeância, também é utilizada para caracterizar o fluxo através da membrana. A permeância pode ser expressa em GPU:

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

A medida da habilidade de uma membrana em separar dois gases (i e j) é a razão entre as suas permeabilidades, ou seja, a sua seletividade (α_{ij}), que pode ser representada pela Equação 2.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

De acordo com Robeson (2008), existe uma relação inversa entre os parâmetros de separação de gases (seletividade e permeabilidade). Ao relacionar a seletividade e a permeabilidade do gás mais permeável para diferentes materiais poliméricos, obtém-se um limite, chamado limite superior de Robeson (*Robeson's Upper Bound*), acima do qual, poucos resultados foram encontrados. A Figura 11 apresenta um levantamento de dados de permeabilidade e seletividade publicados ao longo da evolução da utilização de membranas poliméricas para a separação do par de gases CO_2/CH_4 .

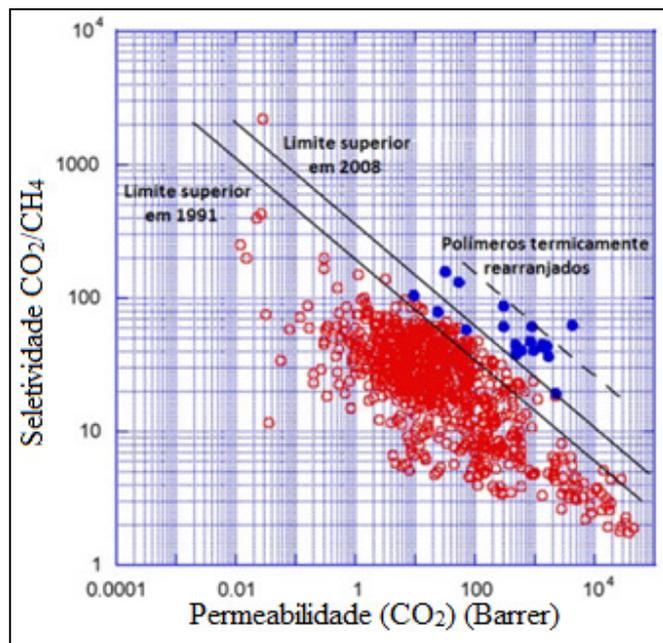


Figura 11. Representação do limite superior de Robeson (Adaptado de Robeson, 2008).

O objetivo principal ao desenvolver uma membrana para a separação do par CO_2/CH_4 é alcançar a região superior direita do gráfico, na qual o processo de separação dessa mistura binária possui alto desempenho, ou seja, possui uma boa relação entre permeabilidade e seletividade (ROBESON, 2008).

2.4.1.1 Mecanismos de fluxo convectivo e difusão de Knudsen

Quando há ocorrência de porosidade e/ou defeitos presentes na camada seletiva densa da membrana, a permeação dos gases pode ocorrer segundo os seguintes mecanismos de transporte: fluxo convectivo, difusão de Knudsen e peneira molecular, conforme representado na Figura 10.

Os mecanismos de fluxo convectivo e difusão de Knudsen estão relacionados ao caminho livre das moléculas (λ_i), que é calculado em função do diâmetro do poro e as propriedades do gás permeante, conforme equação 3.

$$\lambda_i = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi d^2 P} \quad (3)$$

Sendo que λ_i é o caminho livre da espécie i (m), k_B é a constante de Boltzmann ($J \cdot K^{-1}$), T é a temperatura (K), d é o diâmetro da molécula do gás (m) e P é a pressão (Pa).

A permeação de gases segundo o mecanismo de fluxo convectivo é relevante em membranas com diâmetro de poros superior a $0,1 \mu m$ (Figura 10). Este mecanismo é também referenciado como equação de Fluxo de Poiseuille (equação 4).

$$J_{con,i} = \frac{r_p \cdot (P_a - P_p)}{16 \cdot L \cdot \eta \cdot R \cdot T} \quad (4)$$

Sendo que $J_{con,i}$ é o fluxo convectivo da espécie i , r_p é o raio do poro, P_a e P_p são as pressões de alimentação e permeado, L é o comprimento do poro da membrana, η é a viscosidade da espécie i , R é a constante universal dos gases e, T é a temperatura.

A difusão de Knudsen passa a ser relevante para o transporte das moléculas em membranas com diâmetro de poro inferior a $0,1 \mu m$, menores que o caminho livre das moléculas (Figura 12). Neste caso, as moléculas do gás permeante se chocam com mais frequência com as paredes dos poros do que entre si, sendo que as colisões entre moléculas são raras, ocasionando o movimento independente de uma molécula com relação à outra. A cada colisão de uma molécula com a parede do poro, a mesma é momentaneamente adsorvida e refletida em uma direção alternada. Tendo em vista que o CO_2 possui diâmetro ($3,3 \text{ \AA}$) inferior ao CH_4 ($3,8 \text{ \AA}$), conforme Baker (2004), a taxa de transporte de gases no mecanismo de Knudsen é inversamente proporcional a raiz quadrada da sua massa molar (CO_2 : $44,01 \text{ g/mol}$, CH_4 : $16,04 \text{ g/mol}$), cujo

comportamento pode ser evidenciado pela equação 5. A seletividade dentre os gases permeantes, embora muito pequena sob ação desse mecanismo, está relacionada inversamente ao quadrado da massa molar do gás (YEO *et al.*, 2012; ROBESON, 2008; KIM *et al.*, 2007).

$$J_{mol,i} = \frac{8.r_p(P_a - P_p)}{3.L(2.\pi.M.R.T)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

Sendo que $J_{mol,i}$ é o fluxo molecular da espécie i , r_p é o raio do poro, P_a e P_p são as pressões de alimentação e permeado, L é o comprimento do poro da membrana, M é a massa molar da espécie i , R é a constante universal dos gases e, T é a temperatura.

A relevância dos dois mecanismos sobre o fluxo total está relacionada a razão entre o caminho livre das moléculas (Figura 12) e o raio do poro, conforme apresentado nas Figura 13.

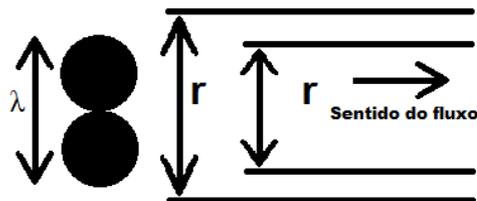


Figura 12. Caminho livre das moléculas (λ) e raio dos poros (r). $r < \lambda$ = Difusão de Knudsen, $\lambda < r$ = Fluxo convectivo.

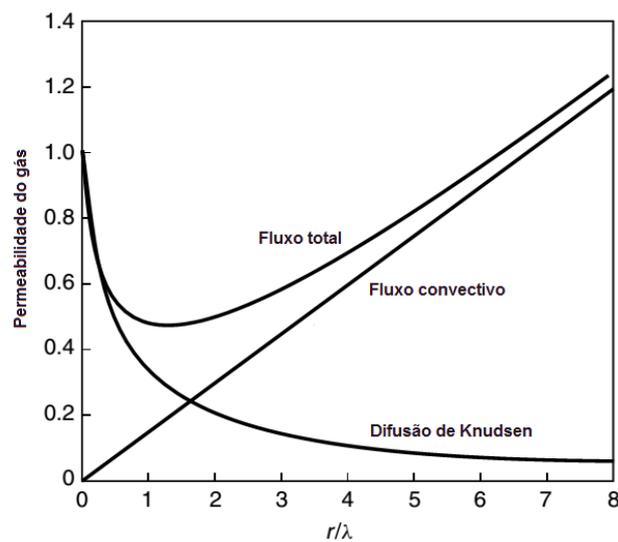


Figura 13. Fluxo total em função do raio do poro pelo caminho livre da molécula (Adaptado de Baker, 2004).

Conforme a Figura 13 para razões r/λ inferiores a 1 a difusão de Knudsen controla o fluxo, enquanto para razões r/λ superiores a 2 o mecanismo governante é o fluxo convectivo.

Para gases condensáveis (elevadas temperaturas críticas), quantidades significativas das moléculas são adsorvidas nas paredes dos poros. As moléculas adsorvidas na parede dos poros permeiam através da difusão superficial. A difusão de Knudsen é influenciada pela difusão superficial, conforme pode ser visualizado na Figura 14.

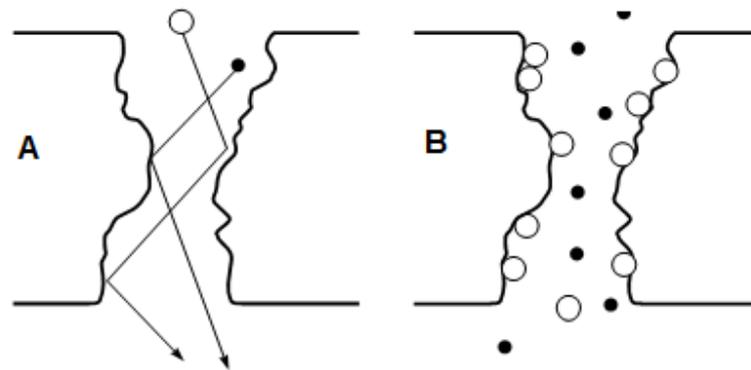


Figura 14. A) Difusão de um gás não condensável através de poros; B) Difusão de um gás condensável através de poros. (Adaptado de Baker, 2004).

2.4.1.2 Influência da pressão nos mecanismos de fluxo convectivo e difusão de Knudsen

A pressão do sistema está relacionada ao caminho livre das moléculas (λ_i) conforme a equação (3), ou seja, o aumento da pressão diminui o caminho livre das moléculas, e consequentemente aumenta a razão entre o raio do poro e o caminho livre das moléculas (r/λ). Conforme a Figura 13, para elevadas razões r/λ , o fluxo total das moléculas é controlado pelo fluxo convectivo. A difusão de Knudsen não é influenciada pela viscosidade do gás, enquanto o fluxo convectivo é inversamente proporcional a esta propriedade. Todavia, a pressão não influencia significativamente a viscosidade de um gás. Segundo Burggraaf (1996), a difusão de Knudsen é menos influenciada pela pressão em relação ao fluxo convectivo.

Cherubini (2012) preparou e caracterizou membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com e sem adição de microcristais de celulose, pelo método de inversão de fases, imersão-precipitação. Durante os ensaios foram utilizados gases puros (CO_2 , N_2 e CH_4) para os ensaios de permeação. A autora verificou que nas membranas utilizadas nos experimentos houve um incremento na permeabilidade com o aumento da pressão, sendo que as membranas

apresentaram a seguinte ordem de seletividade: $\text{CH}_4 < \text{N}_2 < \text{CO}_2$. As membranas testadas apresentaram seletividades (CO_2/CH_4) inferiores a 1, pois a permeabilidade do CH_4 foi superior a do CO_2 . Segundo a autora, o PVDF tem maior afinidade com as moléculas de CH_4 . Além disto, ocorreria a repulsão do N_2 e do CO_2 .

Duarte *et al.* (2012) realizou ensaios de permeação com gases puros (CO_2 , N_2 e CH_4) em membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Foi verificado que houve um incremento na permeabilidade com o aumento da pressão entre os gases CH_4 e CO_2 , houve maior permeação do CH_4 . A seletividade CO_2/CH_4 foi inferior a 1 em todas as condições testadas.

De acordo com Noble (1995), na ocorrência do mecanismo de difusão de Knudsen, a permeabilidade do CH_4 é superior a do CO_2 , entretanto quase não ocorre separação, resultando em uma seletividade (CO_2/CH_4) típica de 0,6.

2.4.1.3 Influência da temperatura nos mecanismos de fluxo convectivo e difusão de Knudsen

A temperatura do sistema está relacionada ao caminho livre das moléculas (λ_i) conforme a equação (3), ou seja, o caminho livre das moléculas é diretamente proporcional a temperatura, e consequentemente um aumento da temperatura diminui a razão entre o raio do poro e o caminho livre das moléculas (r/λ). Conforme a Figura 13, para razões r/λ inferiores a 1 o fluxo total das moléculas é controlado pela difusão de Knudsen, de forma que um incremento na temperatura favorece o mecanismo de difusão de Knudsen. A viscosidade de um gás é influenciada pela temperatura, ou seja, um incremento da temperatura aumenta a viscosidade do gás, e consequentemente diminui o fluxo convectivo (J_{con}). De acordo com Baker (2004), sob pressão constante, o caminho livre das moléculas é proporcional a temperatura.

A difusão superficial de um gás condensável no material polimérico é influenciada pela temperatura. Conforme a Figura 15 há um aumento significativo da permeabilidade (e consequentemente da difusão superficial) na região de baixas temperaturas (inferiores a 250 K), enquanto a temperaturas mais elevadas esta influência não é relevante.

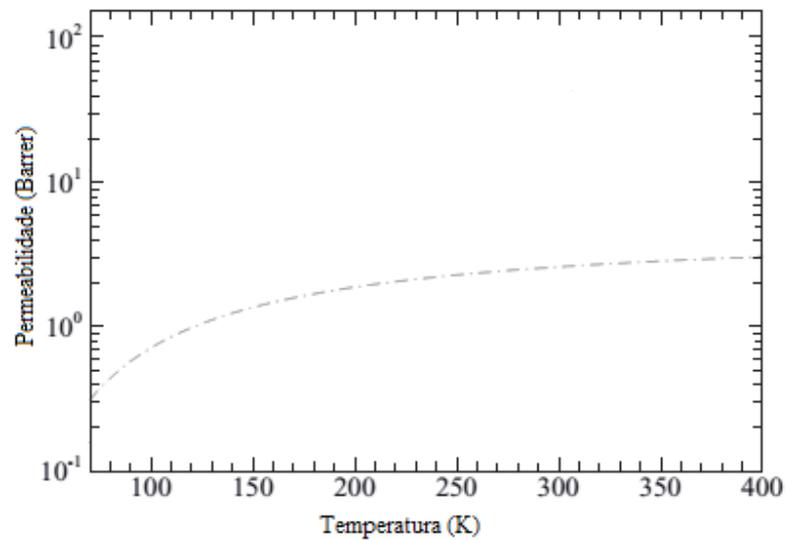


Figura 15. Influência da temperatura na difusão superficial (Adaptado de YAMPOLSKII, 2010).

Ren *et al.* (2012) utilizaram uma blenda polimérica para sintetizar membranas compósitas com polieterimida (PEI). A permeabilidade de diferentes gases, incluindo CO₂ e CH₄, foi investigada em diferentes faixas de temperatura (entre 25 e 60 °C) e pressão transmembrana (entre 1 e 8 atm), através do mecanismo de transporte difusão de Knudsen. Foi evidenciado que ocorre um aumento da permeabilidade do CO₂ com o incremento na temperatura, porém o aumento na permeabilidade do CH₄ é maior.

2.4.1.4 Mecanismo de sorção-difusão

O transporte das espécies químicas através da camada seletiva densa de uma membrana ocorre segundo o mecanismo conhecido como sorção-difusão. No referido mecanismo a permeabilidade (P) de uma determinada espécie química (equação 6) através da membrana é definida pelo produto do coeficiente de difusividade (D) e do coeficiente da solubilidade (S).

$$P = DS \quad (6)$$

Sendo que D é o coeficiente de difusividade ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e S é o coeficiente de solubilidade (cm^3 (CNTP) $\cdot \text{cm}^{-3}$ de polímero).

A equação 7 relaciona a seletividade (α) com o coeficiente de solubilidade (S) e o coeficiente de difusão (D) das espécies químicas i e j .

$$\alpha_{ij} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \quad (7)$$

2.4.1.4.1 Sorção

Segundo Silva (2002) a sorção envolve a absorção e a adsorção ocorrendo simultaneamente, não sendo possível distinguir a ação independente.

A sorção está relacionada ao coeficiente de solubilidade, que é definido como a concentração de gás que uma determinada membrana polimérica pode acomodar em equilíbrio, refletindo a afinidade físico-química com os grupos funcionais do polímero, bem como a condensabilidade dos gases.

Os modelos que descrevem o transporte de um gás através de membranas poliméricas utilizam a teoria molecular do volume livre. A referida teoria postula que o movimento das moléculas de um gás é dependente do volume livre disponível na matriz polimérica, bem como da energia necessária para que as moléculas superem as forças atrativas entre as cadeias poliméricas. O volume total ocupado por um polímero é dividido em 3 componentes:

- a) Volume ocupado pela macromolécula;
- b) Volume intersticial livre (a distância média entre as cadeias poliméricas é conhecida como *d-space*);
- c) Volume livre em excesso.

O volume intersticial livre possui pequenas dimensões, enquanto o volume livre em excesso possui dimensões que permitem o transporte da molécula de gás.

A sorção ocorre na camada seletiva densa da membrana polimérica, quando as moléculas adsorvem na superfície das cadeias poliméricas e/ou são absorvidas no volume livre presente na matriz polimérica. De acordo com Baker (2004), os espaços intersticiais, ou *d-spaces*, das cadeias poliméricas de PSf são menores que 5Å, o resultado obtido por Rafiq *et al.* (2012) determinou através de ensaios de difração de raio X (WAXD), que o *d-space* resultou em 4,06Å.

O coeficiente de solubilidade está relacionado com a energia requerida para o permeante ser sorvido pelo polímero, e aumenta com um acréscimo da condensabilidade do permeante. Esta

dependência significa que o coeficiente de solubilidade aumenta com o diâmetro molecular, já que moléculas maiores são normalmente mais condensáveis (LIN & FREEMAN, 2004). O volume livre na matriz polimérica também causa influência sobre a solubilidade, sendo que quanto maior a quantidade de volume livre (fixos e/ou transientes), maior a capacidade de sorção do gás na matriz polimérica (YAMPOLSKII *et al.*, 2006).

2.4.1.4.2 Difusão

O coeficiente de difusão (D) representa a mobilidade das moléculas de gás através da membrana. Em todos os materiais poliméricos, o coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho da molécula, já que moléculas de maiores dimensões interagem com mais segmentos da cadeia polimérica. Entretanto, a mobilidade depende da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Nos polímeros vítreos (abaixo de sua respectiva T_g) o coeficiente de difusão diminui mais acentuadamente com o aumento da dimensão da molécula da espécie química, enquanto para materiais elastoméricos (acima de sua respectiva T_g) a diminuição do coeficiente de difusão é menos significativa em função da flexibilidade maior das cadeias poliméricas (BAKER, 2004). O volume livre na matriz polimérica também causa influencia sobre a difusividade, sendo que quanto maior a quantidade de volume livre (fixos e/ou transientes), maior a mobilidade do gás na matriz polimérica (YAMPOLSKII *et al.*, 2006).

2.4.1.5 Modelos do mecanismo de sorção-difusão

Existem basicamente três modelos que demonstram o mecanismo de sorção-difusão de um gás permeante em uma membrana polimérica.

Os modelos moleculares de energia ativada foram propostos por Brandt (1959), DiBenedetto (1963) e Pace & Datyner (1977).

Segundo o modelo de Brandt o transporte da molécula do gás ocorre devido a deformação da cadeia polimérica devido à pressão (Figura 16), forçando o transporte na cadeia polimérica expandida.

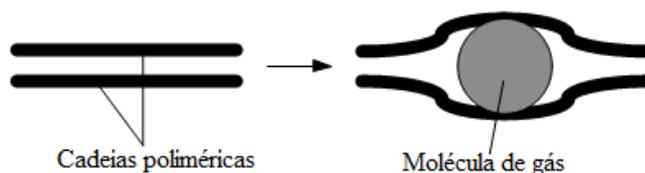


Figura 16. Modelo molecular de energia ativada para difusão proposto por Brandt. (Adaptado de Henschman, 1995).

DiBenedetto propôs que o transporte do gás ocorre paralelamente e ao centro de quatro cadeias poliméricas (cristalinas). A energia para a difusão da molécula é disponibilizada pelo enfraquecimento das forças de Van Der Waals presentes entre as cadeias poliméricas. O modelo de DiBenedetto é apresentado esquematicamente na Figura 17.

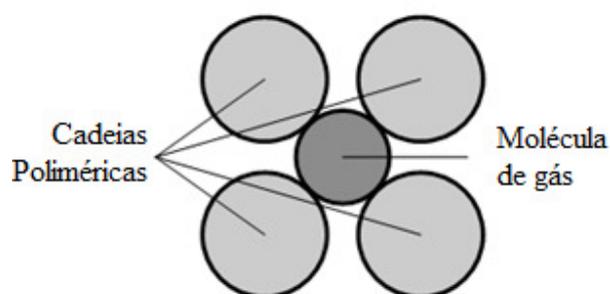


Figura 17. Modelo molecular de energia ativada para difusão proposto por DiBenedetto. (Adaptado de Henschman, 1995).

Pace & Datyner propuseram um modelo que combina os modelos de Brandt e DiBenedetto (Figura 18). O transporte do gás ocorre ao longo das cadeias poliméricas (a) e através das cadeias poliméricas paralelas (b), no entanto, para o transporte através das cadeias poliméricas são necessários saltos, que requerem energia, dando sequência ao transporte.

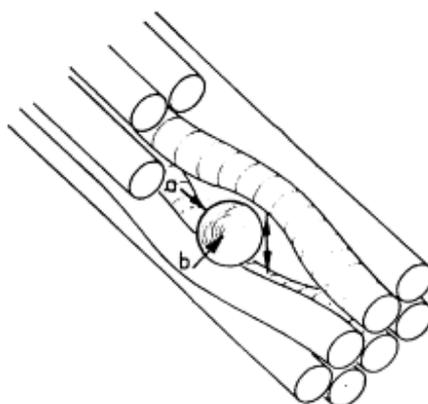


Figura 18. Modelo molecular de energia ativada para difusão proposto por Pace & Datyner. (Adaptado de Pandey, 2001).

O modelo de volume livre (VRENTAS & DUDA, 1977) assume que o transporte de gás é proporcional ao volume livre disponível na matriz polimérica, conforme demonstrado pela Figura 19.

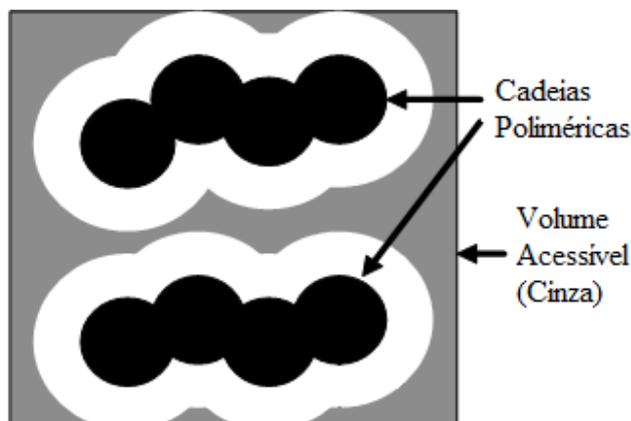


Figura 19. Representação esquemática do modelo de volume livre (Adaptado de Henschman, 1995).

O terceiro modelo é conhecido como *dual mode* (STERN & FRISCH, 1981). Nos modelos apresentados anteriormente o transporte das moléculas ocorria no volume livre disponível na matriz polimérica. No presente modelo é proposto que além do transporte através do volume livre, ocorre a solubilização das moléculas de gás na cadeia polimérica, que pode ser descrita pela lei de Henry. A solubilidade de um determinado gás na cadeia polimérica está associada a sua afinidade eletrônica com os grupos funcionais presentes no polímero. A Figura 20 apresenta a configuração eletrônica de alguns grupos funcionais presentes em polímeros (em especial a PSf). Na parte superior das figuras está representada a molécula do CO₂, enquanto na parte inferior estão representados os grupos funcionais presentes no polímero. A interação molecular entre o CO₂ e os grupos funcionais presentes no polímero é do tipo ácido-base de Lewis (NALAWADE *et al.*, 2006a).

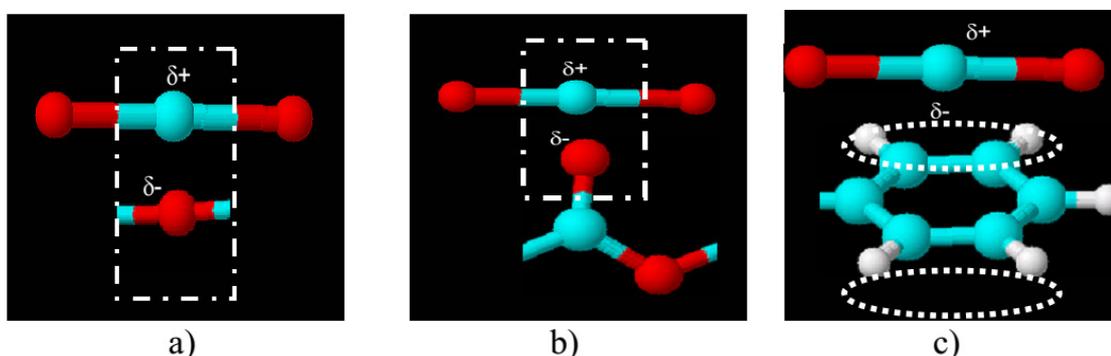


Figura 20. Configuração eletrônica de grupos funcionais presentes em polímeros. A) Éter, B) Carbonila, C) Anéis aromáticos (Nalawade *et al.*, 2006b).

Segundo o *dual mode*, além do transporte do gás através da sua solubilização no polímero, há o transporte pela solubilização e difusão do gás através do volume livre no polímero (Figura 21). O transporte através do volume livre do polímero pode ser descrito pela descrito pela isoterma de Langmuir.

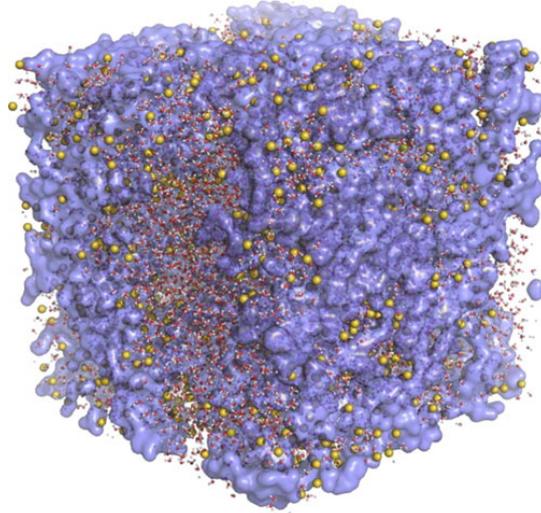


Figura 21. Representação esquemática das cadeias poliméricas (vermelho e amarelo) e do volume livre saturado (lilás) relacionado a capacidade de sorção de Langmuir (CORDOVA-MATEO *et al.*, 2013).

As equações (8), (9) e (10) descrevem o *dual mode*, relacionando os dois modos (Henry/Langmuir) com a pressão, enquanto a Figura 22 representa esquematicamente o comportamento da sorção em função da pressão.

$$C_D = k_D P_a \quad (8)$$

$$C_H = \frac{C'_H b P_a}{1 + b P_a} \quad (9)$$

$$C = C_D + C_H = k_D P_a + \frac{C'_H b}{1 + b P_a} P_a \quad (10)$$

Sendo C_D a concentração de Henry ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3}$), C_H a concentração de Langmuir ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3}$), C a concentração total do gás permeante por unidade de volume da matriz polimérica da membrana ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3}$), k_D o coeficiente de solubilidade da lei de Henry ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$), C'_H é a capacidade de sorção (concentração de saturação) de Langmuir ($\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3}$), b é um parâmetro de afinidade (atm^{-1}) e P_a é a pressão de alimentação.

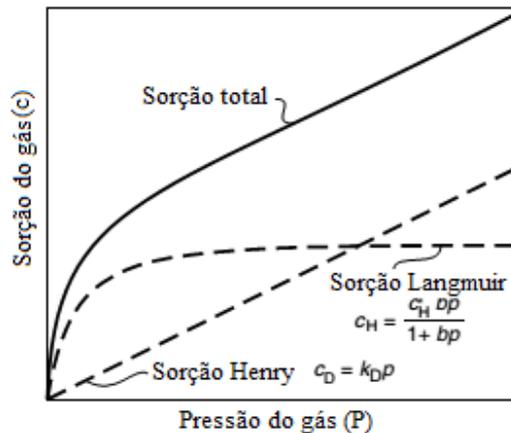


Figura 22. Comportamento do modelo *dual mode* em função da pressão (Adaptado de BAKER, 2004).

Conforme a Figura 22, a sorção do gás no polímero (Henry) aumenta com o incremento da pressão em toda a faixa de pressão, enquanto a sorção do gás no volume livre do polímero (Langmuir) aumenta até a saturação, sendo independente da pressão após a ocupação do volume livre.

Em um dos estudos precursores do mecanismo de sorção-difusão, McHattie *et al.* (1991) concluiu que há uma constante de difusão (D_D e D_H) associada a cada modo de sorção (Henry/Langmuir), considerando a existência de espaços entre as cadeias poliméricas (volume intersticial livre) permanentes, e de forma transiente, devido a movimentação térmica do material. Desta forma, pode ser definida a permeabilidade (P), conforme a equação 11.

$$P = k_D D_D + \left(1 + \frac{FK}{1+b.P_a} \right) \quad (11)$$

$$K = C'_H b / k_D \quad F = D_H / D_D$$

Sendo que D_H é o coeficiente de difusividade de gás associado a Langmuir, D_D é o coeficiente de difusividade de gás associado à Lei de Henry e P_a a pressão de alimentação.

O modelo *dual mode* vem sendo o mais utilizado para descrever a permeação de um gás através de uma membrana polimérica.

2.4.1.6 Influência da pressão no mecanismo de sorção-difusão

De acordo com Li *et al.* (2008) a permeabilidade de um gás, através de um material polimérico não poroso, apresenta comportamento relativo à pressão conforme demonstrado na Figura 23, com os seguintes padrões típicos:

- (a) Linear, com inclinação próxima a zero, no qual a solubilidade e a difusividade são independentes da pressão;
- (b) Aumento linear da permeabilidade com o aumento da pressão, geralmente descreve a permeabilidade de vapores orgânicos em polímeros elastoméricos;
- (c) Decréscimo da permeabilidade com o aumento da pressão, de acordo com o modelo de *dual mode*;
- (d) Côncavo para cima, que descreve o efeito típico de um agente plastificante em membranas vítreas.

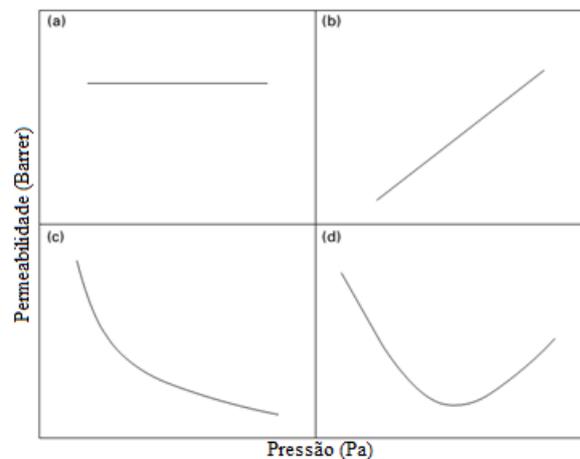


Figura 23. Influência da pressão sobre o coeficiente de permeabilidade em membranas poliméricas (Adaptado de BASILE & NUNES, 2011).

A aplicação de pressão no processo de separação por membranas pode resultar em um fenômeno conhecido como plastificação (Figura 23 (d)). Quando há uma alta concentração de gás permeante no interior das cadeias poliméricas de uma membrana, a partir de uma determinada pressão, podem ocorrer interações que provocam o inchamento das regiões amorfas do polímero, fragilizando as interações entre os segmentos adjacentes das cadeias poliméricas, e consequentemente aumentando o volume livre no interior da membrana e a flexibilidade da matriz polimérica. A plastificação de uma membrana polimérica provoca o aumento da permeabilidade (KANEHASHI *et al.*, 2007; DONG *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2012).

O coeficiente de solubilidade de um material polimérico não poroso apresenta comportamento relativo à pressão conforme demonstrado na Figura 24, com os seguintes padrões típicos:

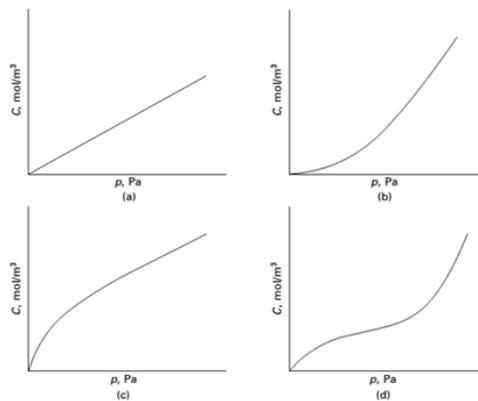


Figura 24. Influência da pressão sobre o coeficiente de solubilidade em membranas poliméricas (Adaptado de BASILE & NUNES, 2011).

- (a) e (b) Comportamento típico para o coeficiente de solubilidade em polímeros elastoméricos, em função do incremento da pressão;
- (c) Coeficiente de solubilidade em função da pressão em polímeros vítreos, modelo de sorção *dual mode*;
- (d) Coeficiente de solubilidade em função de altas pressões de operação.

O coeficiente de difusividade de um gás através de um material polimérico não poroso apresenta comportamento relativo à pressão conforme demonstrado na Figura 25, com os seguintes padrões típicos:

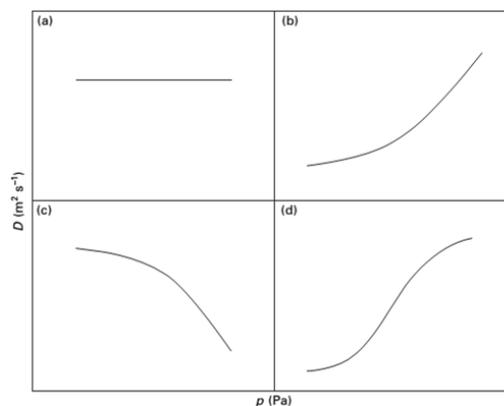


Figura 25. Influência da pressão sobre o coeficiente de difusividade em membranas poliméricas (Adaptado de BASILE & NUNES, 2011).

- (a) Gases não condensáveis;
- (b) Vapores orgânicos em polímeros;
- (c) Decréscimo do coeficiente com o aumento da pressão, devido ao fenômeno de *clustering* (agrupamento de moléculas na presença de elevadas concentrações de vapor);

(d) Coeficiente de difusividade em função da pressão em polímeros vítreos, modelo *dual mode*.

Hu *et al.* (2003) estudaram os efeitos do volume livre nos coeficientes de solubilidade e difusividade em membranas assimétricas de PSf sintetizadas com 3 diferentes solventes (Clorofórmio, DMAc e NMP). Foi evidenciado que houve um aumento em ambos os coeficientes com o aumento do volume livre do polímero, entretanto, o aumento na solubilidade foi relacionado somente ao modo de Langmuir, e não ao modo de Henry, enquanto que o coeficiente de difusividade foi governado pelo modo de Henry nas pressões acima de 6 atm, e pelo modo de Langmuir na região de pressões mais baixas. Contudo, os autores concluíram que há uma diminuição do coeficiente de difusão com o incremento do coeficiente de solubilidade no modo de Langmuir, que contribuiu de forma mais significativa para o aumento da permeabilidade.

A Figura 26 demonstra a relação entre a coeficiente de solubilidade normalizado pela pressão em função do incremento da pressão em membranas de PSf sintetizadas com diferentes solventes, sendo que o aumento no coeficiente de solubilidade, sob temperatura constante de 35°C, resultou em um aumento de $3 \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$ até aproximadamente $8 \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$ devido à variação desde pressões mais baixas até 5 atm para a membrana sintetizada com o solvente NMP, de $4,8 \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$ até aproximadamente $11 \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$ devido à variação desde pressões mais baixas até 5 atm para a membrana sintetizada com o solvente Clorofórmio, e de $4,6 \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$ até $9,5 \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}^{-3}$ devido à variação desde pressões mais baixas até 5 atm para a membrana sintetizada com o solvente DMAc.

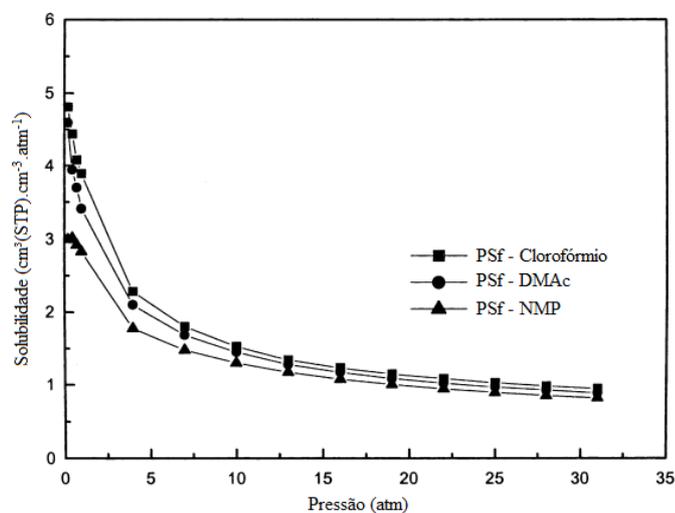


Figura 26. Influência da pressão no coeficiente de solubilidade (Adaptado de HU *et al.*, 2003).

Scholes *et al.* (2010) estudou o efeito da plastificação em membranas assimétricas de PSf. Para tanto, foram realizados ensaios avaliando a permeabilidade do CO₂ sob diferentes condições de pressão. Os autores conduziram ensaios de solubilização do gás CO₂ nas membranas, a fim de relacionar o coeficiente de solubilidade com as pressões de operação. A Figura 27(A) demonstra os resultados dos ensaios de permeabilidade em função da pressão de operação, enquanto a Figura 27 (B) apresenta os resultados para o coeficiente de solubilidade normalizado em função da pressão de operação.

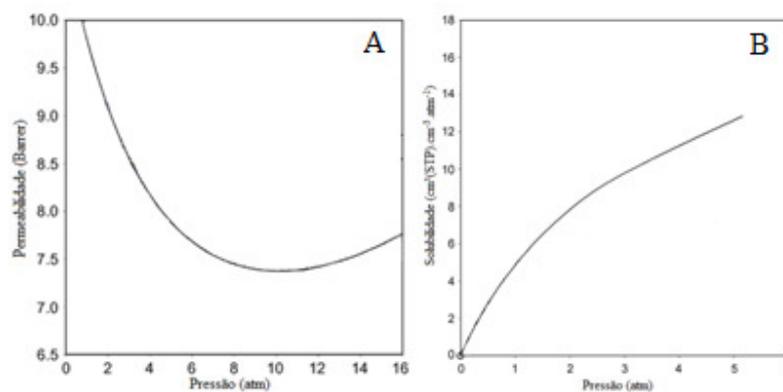


Figura 27. Influência do incremento da pressão de operação na **A)** Permeabilidade e **B)** Solubilidade em membranas poliméricas assimétricas de PSf a 35°C (Adaptado de SCHOLEES *et al.*, 2010).

Segundo os resultados houve plastificação das membranas em pressões superiores a 10 atm, e o coeficiente de solubilidade do CO₂ na matriz polimérica, sob temperatura de 35 °C apresentou comportamento típico do *dual mode*, aumentando com o incremento da pressão de operação, com a contribuição de ambos os modos até uma pressão de aproximadamente 2,5 atm, e posteriormente uma maior contribuição do modo de Henry para o aumento do coeficiente de solubilidade, resultando em um coeficiente de solubilidade de aproximadamente 65 cm³(CNTP).cm⁻³ a 5 atm.

McHattie *et al.* (1991) estudaram as propriedades de transporte de gases em membranas de PSf sob diferentes condições de pressão de operação (até 20 atm) sob temperatura de operação de 35°C. Para tanto, foram realizados ensaios de permeabilidade e de solubilização do CO₂ nas membranas, a fim de relacionar o coeficiente de solubilidade com as pressões de operação.

A Figura 28(A) demonstra os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade em função da pressão de operação, enquanto a Figura 28(B) demonstra os resultados obtidos nos ensaios de solubilização em função da pressão de operação.

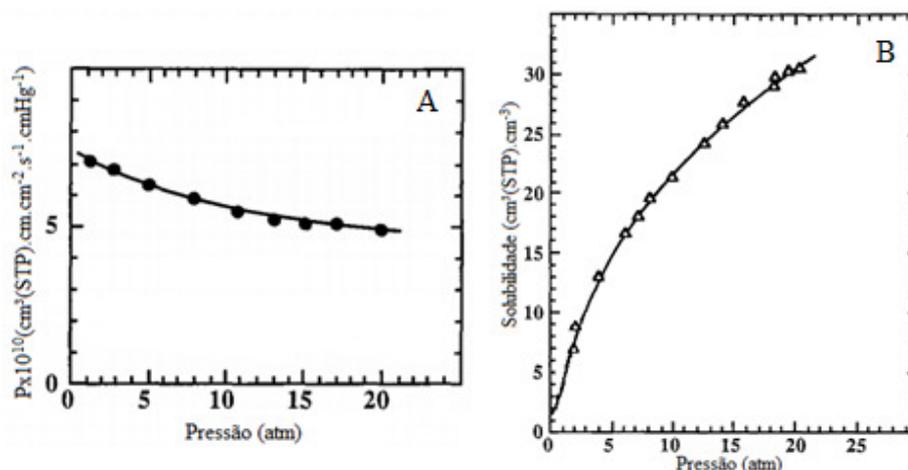


Figura 28. Influência da pressão em membranas poliméricas (Adaptado de McHATTIE *et al.*, 1991).

De acordo com o autor, o comportamento do coeficiente de permeabilidade do CO_2 diminuiu em função da pressão, sendo uma tendência comum em polímeros vítreos na ausência de efeitos de plastificação. Houve um aumento da solubilidade do CO_2 na matriz polimérica com o incremento da pressão de operação, resultando em um coeficiente de solubilização de aproximadamente $15 \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3}$ a 5 atm.

Wang *et al.* (2002) estudaram as propriedades de transporte (difusão e solubilidade) de diferentes gases, incluindo o CO_2 , em membranas poliméricas de uma poliimida aromática em função da temperatura (entre 30 e 50°C), e da pressão (entre 3,5 e 20 atm). Os coeficientes de difusividade e solubilidade foram discutidos a partir de ensaios de permeabilidade, solubilidade e estimativas do coeficiente de difusividade. O comportamento dos coeficientes de difusividade e solubilidade em função da pressão de operação é apresentado na Figura 29.

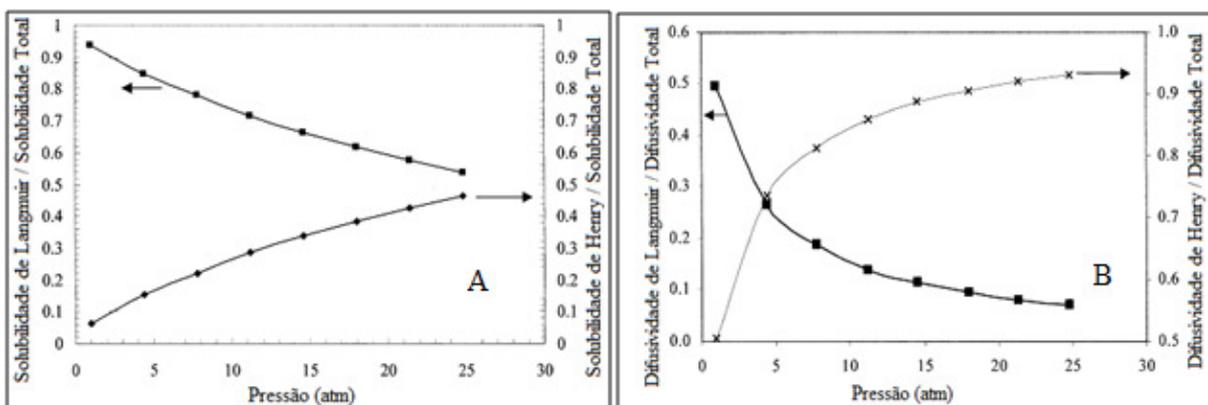


Figura 29. Influência da pressão sobre os modos de Langmuir e Henry nos coeficientes de A) solubilidade e B) difusividade (Adaptado de WANG *et al.*, 2002).

Os autores concluíram que o modo de Langmuir controla a solubilidade do gás permeante na matriz polimérica, enquanto na região de pressões mais elevadas o modo de Henry passa a contribuir de forma mais significativa sobre a solubilidade total.

O controle do modo de Langmuir na região de baixas pressões está associado à disponibilidade de espaços vazios (volume livre) na matriz polimérica. O modo de Henry passa a contribuir após a saturação do volume livre presente na matriz polimérica (região de altas pressões). Com relação à difusividade, foi observado comportamento similar a solubilidade. Com o aumento da pressão, a difusividade associada ao modo de Langmuir reduz com o incremento da pressão, sendo que na pressão de aproximadamente 5 atm, a saturação do polímero foi atingida, e a difusividade associada ao modo de Henry governa o transporte dos gases.

A Tabela 4 apresenta alguns resultados disponíveis na literatura para a permeabilidade (P) e a seletividade (α) obtidos para o transporte do par de gases CO_2/CH_4 através de membranas assimétricas de PSf.

Tabela 4. Resultados de permeabilidade e seletividade de membranas de PSf encontrados na literatura.

Pressão	Temperatura	Permeabilidade			α	Solvente	Referência
		CO_2	CH_4	Unidade			
10 atm	35°C	5,5	0,24	Barrer	22,92	Clorofórmio	GHOSAL, 1996
5 atm	35°C	6,5	0,28	Barrer	23,21	Cloreto de Metileno	McHattie <i>et al.</i> , 1991
4,4 atm	35°C	6,3	0,22	Barrer	28,64	Clorofórmio	AHN, 2008
5 atm	35°C	23,8	0,9	Barrer	26,44	Cloreto de Metileno	McHattie <i>et al.</i> , 1991
5 atm	30°C	10,7	1,1	Barrer	9,72	Clorofórmio	Kim & Hong, 1997
4 atm	308 K	4,5	0,17	Barrer	26	Clorofórmio	KIM, 2008
4 atm	308 K	3,9	0,17	Barrer	22	Clorofórmio	KIM, 2007
2 bar	35°C	4,9	0,21	Barrer	23,3	-	Robeson, 1999

2.4.1.7 Influência da temperatura no mecanismo de sorção-difusão

Com relação à temperatura, os coeficientes de difusão (D) e de solubilidade (S) de um determinado gás em um polímero não poroso se relacionam com a temperatura segundo as equações 12 e 13, ou seja, conforme a equação de Arrhenius.

$$D = D_0 \exp \frac{-E_D}{RT} \quad (12)$$

$$S = S_o \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (13)$$

Sendo E_D é a energia de ativação de difusão do polímero ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔH é variação da entalpia de sorção do gás no polímero ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), D_o ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) e S_o (m^3 (CNTP). m^{-3}) são os fatores pré-exponenciais, R é a constante dos gases ideais ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta do gás (K).

Ainda de acordo com a equação de Arrhenius, a permeabilidade (P) de um gás em um polímero relaciona-se com a temperatura através da energia de ativação de permeação (E_p), podendo ser expressa de acordo com a equação 14.

$$P = P_o \exp \frac{-E_p}{RT} \quad (14)$$

Sendo P_o o fator pré-exponencial (Barrer) e E_p a energia de ativação de permeação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Combinando as equações 12, 13 e 14 obtêm-se:

$$E_p = E_D + \Delta H \quad (15)$$

A energia de ativação de difusão (E_D) é sempre positiva, enquanto a variação da entalpia de sorção (ΔH) pode ser negativa ou positiva, refletindo o calor liberado ou consumido durante a sorção da molécula na superfície do material polimérico. Geralmente, em polímeros vítreos, o aumento na temperatura de alimentação do gás ocasiona um incremento na permeabilidade do mesmo através da membrana. Lin & Chung (2001) utilizaram uma membrana polimérica de poliimida para estudar as propriedades de transporte de vários gases, incluindo o CO_2 , em função da temperatura (entre 258 e 303K) e da pressão (entre 1,5 e 2,9 bar). Foram obtidos os coeficientes de permeabilidade e difusividade para o CO_2 nas membranas, através dos ensaios de permeabilidade, e de difusividade, pelo método conhecido como *time-lag*. O coeficiente de solubilidade foi obtido a partir dos coeficientes de permeabilidade e difusividade. Os resultados

demonstraram a atuação do mecanismo de transporte de sorção-difusão. A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para os coeficientes de solubilidade e difusividade.

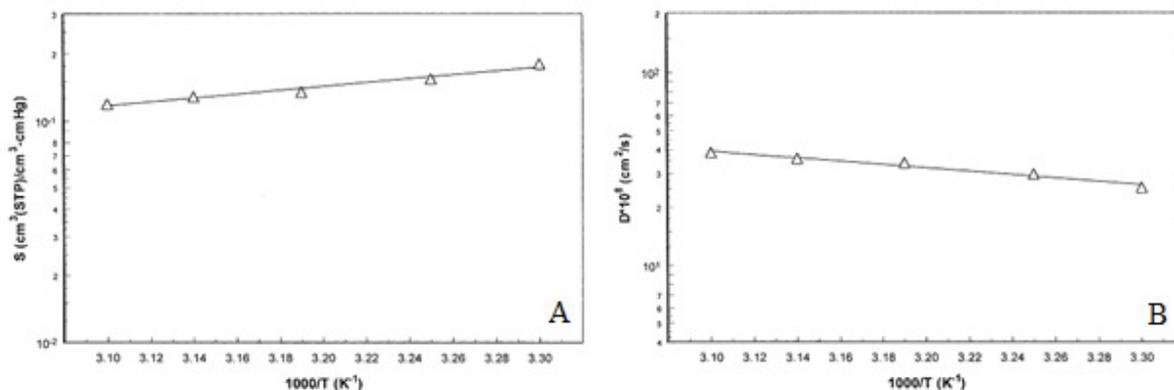


Figura 30. Influência da temperatura sobre a solubilidade (A) e difusividade (B) em membranas poliméricas de poliimida (Adaptado de LIN & CHUNG, 2001).

A partir dos resultados é possível observar que com o aumento da temperatura há um incremento da difusividade e uma diminuição da solubilidade. De acordo com o autor, o aumento do coeficiente de difusão com o incremento da temperatura está associado à maior mobilidade das cadeias poliméricas.

Wang *et al.* (2002) estudaram as propriedades de transporte (difusão e solubilidade) de diferentes gases, incluindo o CO_2 , em membranas poliméricas de uma poliimida aromática em função da temperatura (entre 30 e 50°C), e da pressão (entre 3,5 e 20 atm). O comportamento dos coeficientes de difusão e de solubilidade em função da temperatura apresentado na Figura 31.

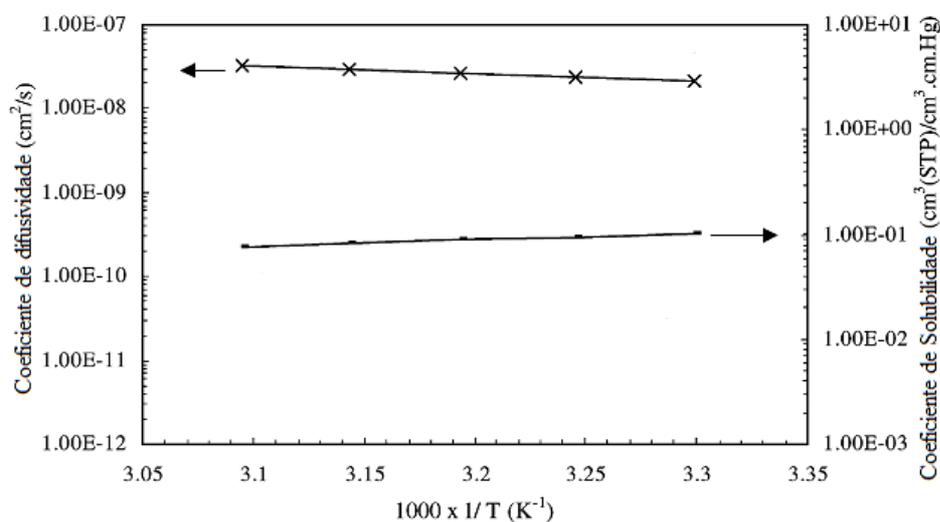


Figura 31. Influência da temperatura em membranas poliméricas (Adaptado de WANG *et al.*, 2002).

A partir da Figura 31 é possível observar que com o incremento da temperatura, com pressão constante de 10 atm, há um aumento do coeficiente de difusão e uma diminuição do coeficiente de solubilidade. A sorção do gás na matriz polimérica neste caso foi uma reação exotérmica, de forma que com o aumento da temperatura há uma redução do coeficiente de solubilidade. Os autores concluíram que a baixas temperaturas o coeficiente de permeabilidade é afetado mais significativamente pelo coeficiente de difusão, enquanto a altas temperaturas (maiores que 40 °C) o coeficiente de permeabilidade é mais influenciado pelo coeficiente de solubilidade, pois a dissolução do gás no polímero (modo de Henry) é bem menor a temperaturas mais elevadas.

Wang & Kamiya (1995) realizaram ensaios experimentais para determinar os coeficientes de solubilidade e de difusividade do CO₂ em função da pressão de operação (até 2,5 atm) e da temperatura de operação (15-75°C) em membranas poliméricas de PSf. Foi identificado que o coeficiente de solubilidade, quando a temperatura é relacionada ao modo de Langmuir, a capacidade de concentração reduz, uma vez que os espaços vazios reduzem devido ao rearranjo térmico das cadeias poliméricas com o aumento da temperatura, ao ponto de quando a temperatura de operação alcançar a temperatura de transição vítrea do polímero, o polímero entrará em equilíbrio térmico, negligenciando o modo de Langmuir, atuando somente o modo de Henry, conforme demonstrado na Figura 32(A). As isotermas de sorção (Figura 32(B)) indicam que a solubilidade diminui com o aumento da temperatura.

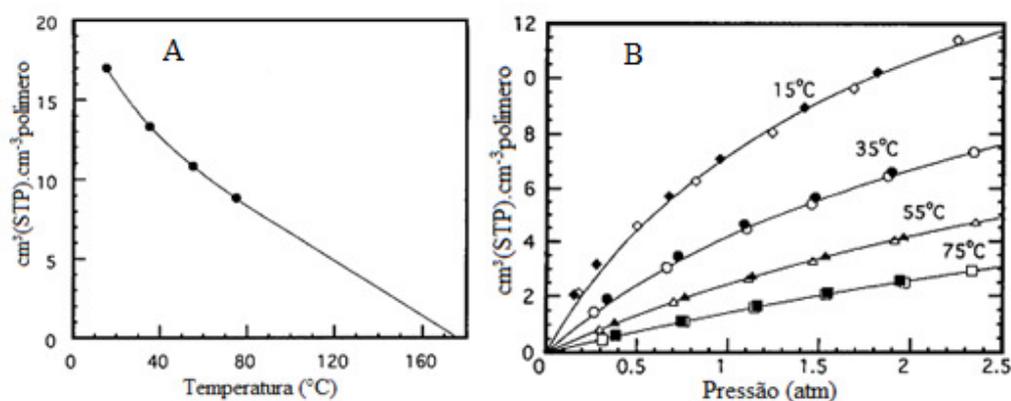


Figura 32. Influência da temperatura (A) e da pressão (B) em membranas poliméricas (Adaptado de WANG & KAMIYA, 1995).

Scholes *et al.* (2010) estudaram os efeitos da plastificação em membranas assimétricas de PSf. Para tanto, foram realizados ensaios de permeabilidade e de solubilização do CO₂, sob diferentes condições de pressão (0 – 6 atm) e temperatura (15 – 75°C). A Figura 33 apresenta as isotermas de sorção a diversas temperaturas.

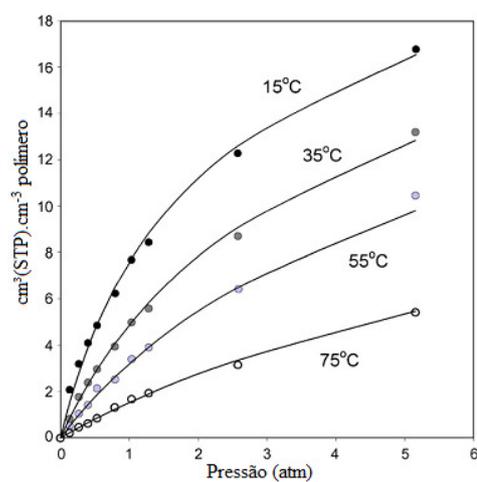


Figura 33. Influência da pressão e da temperatura em membranas poliméricas de PSf (Adaptado de SCHOLEES *et al.* 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o objetivo de descrever e apresentar os materiais utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, a técnica utilizada para a síntese das membranas poliméricas, bem como a metodologia dos procedimentos experimentais.

3.1 Materiais

A Tabela 5 apresenta os polímeros (bem como suas propriedades) que foram utilizados na síntese das membranas utilizadas neste trabalho.

Tabela 5. Polímeros utilizados na síntese das membranas.

Polímero	MM(g.mol⁻¹)	Fornecedor	Observações
Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF	126.587	Solvay Advanced Polymers	Pó
Polissulfona – PSf	35.000	Sigma-Aldrich	Pellets

Os solventes utilizados na síntese das membranas foram o N,N'-dimetilformamida PA (DMF), fornecido pela Vetec Química Fina, com massa molar de 73,1 g.mol⁻¹, o metil-1 pirrolidona-2 PA (NMP), fornecido pela Vetec Química Fina, com massa molar de 99,13 g.mol⁻¹, e o N, N – Dimetilacetamida PA (DMAc), fornecido pela Vetec Química Fina, com massa molar 87,12 g.mol⁻¹.

Água e álcool etílico comercial foram utilizados como não solventes na síntese das membranas. Os gases (CO₂ e CH₄) utilizados nos ensaios de permeação são de grau de pureza 99,99%, fornecidos pela Air Products.

3.2 Síntese das membranas poliméricas

As membranas de PVDF e PSf foram preparadas no Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A preparação das membranas foi conduzida segundo o método de inversão de fases (imersão-precipitação), conforme fluxograma demonstrado pela Figura 34. O método compreende as seguintes etapas: agitação sob aquecimento do polímero e do solvente durante um determinado período de tempo, espalhamento da solução sobre uma placa de vidro com dimensão de 25x20x2 cm, com auxílio de uma faca de

espalhamento de aço inoxidável, e finalmente a imersão em um banho de coagulação, contendo um não solvente, para precipitação do polímero e evaporação do solvente, através do método de inversão de fases. Após a inversão de fases, as membranas foram retiradas e mantidas em ambiente com temperatura controlada de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ para evaporação da água.

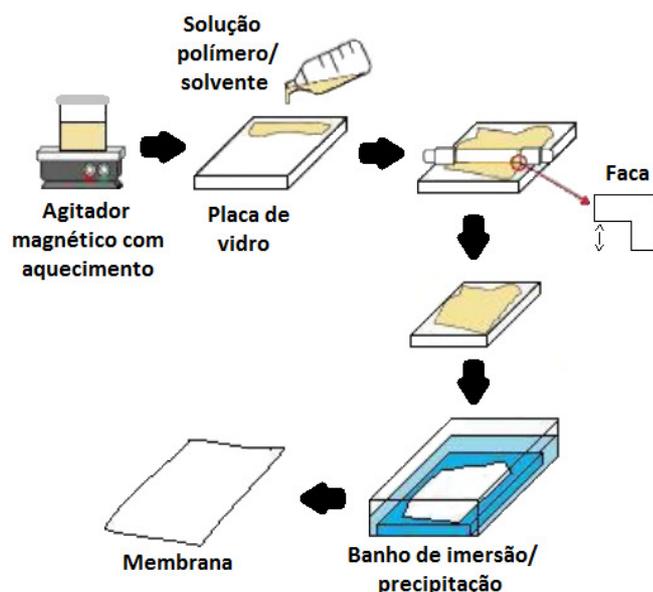


Figura 34. Fluxograma da síntese de membranas poliméricas.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros do processo de preparação das membranas poliméricas utilizadas neste trabalho, bem como a nomenclatura a ser utilizada nos resultados e discussão.

Tabela 6. Variação dos parâmetros para obtenção das membranas poliméricas.

Nomenclatura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Polímero	PVDF			PSF			
Concentração de polímero (m/m)	20%			30%			
Temperatura de agitação ($^\circ\text{C}$)	70			20			
Tempo de agitação (h)	4			2			
Solvente	DMAc			DMF/NMP			
Espessura da faca de espalhamento (μm)	200		75	200	100	100	100
Temperatura banho de coagulação ($^\circ\text{C}$)	40	5	17				
Tempo imersão-precipitação não solvente	1h em água		10s em álcool etílico / 1h em água				

No decorrer do presente trabalho, optou-se pela utilização de dois solventes na solução polimérica contendo PSf, sendo um volátil, DMF, e outro menos volátil, NMP, a partir de suas pressões de saturação, 2,7 mmHg a 20°C e 0,29 mmHg a 20° (Sigma Aldrich, 2014), respectivamente, formando uma solução polimérica com taxa de solvente reduzida.

3.3 Procedimento experimental

A permeabilidade aos gases (CO_2 e CH_4) nas membranas foi determinada no sistema apresentado esquematicamente na Figura 35. O referido sistema é composto pelos seguintes componentes: cilindro de gás (1), válvula reguladora de pressão (2), rotâmetro (3), banho termostático (4), termopar (5), célula de permeação (6) e bolhômetro (7). O bolhômetro é utilizado para determinação do volume de gás permeado através das membranas.

Os ensaios foram conduzidos sob diferentes condições de pressão (entre 2 e 5 bar) e temperatura (entre 20 e 45°C), com gases puros. Cada configuração de pressão e temperatura foi medida por três vezes. Os ensaios na membrana que demonstrou melhor desempenho foram conduzidos em triplicata. Os resultados dos ensaios relativos a vazão de permeado foram corrigidos para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Cabe destacar que a vazão de permeado se encontra a pressão atmosférica (1 atm) sob a temperatura do ensaio. A pressão de alimentação do gás é controlada através de uma válvula reguladora de pressão (2), enquanto o controle da temperatura do gás é feito a partir do escoamento do mesmo através de uma serpentina de cobre (10 m) imersa em um banho termostático (4). Um termorresistor (PT100) mensura a temperatura de saída do gás (5) do banho termostático. A vazão de gás é controlada por um rotâmetro (3), com resolução de $1 \pm 0,1$ L/min. A jusante do banho termostático está a célula de permeação (6). A corrente de gás é introduzida na célula de permeação de forma perpendicular. A corrente de concentrado (rejeito) escoava tangencialmente na célula de permeação. A vazão de gás permeado é mensurada através do bolhômetro (7) em função do tempo (cronômetro). A pressão e a vazão da corrente de concentrado também foram monitoradas.

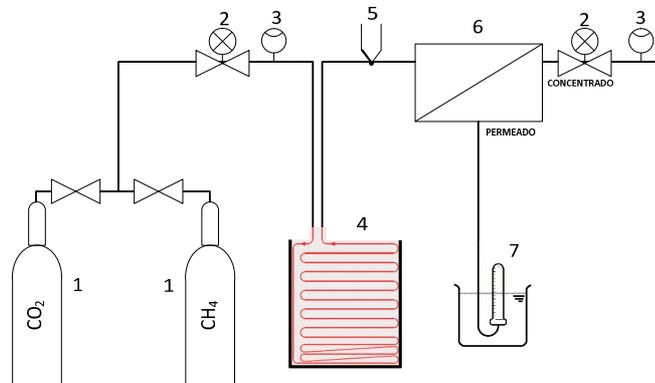


Figura 35. Sistema de permeação de gases. 1 – Cilindro de gás; 2 – Válvula reguladora de pressão; 3 – Rotâmetro; 4 – Banho termostático; 5 – Termopar; 6 – Célula de permeação; 7 – Bolhômetro.

3.4 Compactação das membranas

A compactação é definida pela compressão sob pressão da estrutura da membrana, e causa uma diminuição da permeabilidade. A compressão causa uma redução da espessura da membrana devido à deformação mecânica. As membranas poliméricas podem exibir tanto dependência, quanto independência em função do tempo de exposição a pressão (REINSCH *et al.*, 2000).

O procedimento de compactação das membranas foi conduzido da seguinte forma: após a instalação da membrana na célula de permeação, a mesma foi submetida por um período de 3 horas a uma corrente de dióxido de carbono com pressão de 5 bar, temperatura de 20°C e vazão de 1L/min. Os ensaios de permeação foram realizados na faixa de pressão entre 2 e 5 bar, e temperaturas entre 20 e 45°C. Caso uma das três medições apresentasse variação significativa, todas as medições eram realizadas novamente. Ao fim de todos os ensaios, com ambos os gases, as membranas foram submetidas ao ensaio novamente entre 2 e 5 bar de pressão, com temperatura a 20°C, a fim de identificar possíveis falsas compactações durante o processo. Foram observadas reduções significativas de até 70% na permeabilidade durante o período de compactação.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada para a avaliação da morfologia e da espessura de membranas. A MEV foi realizada em amostras (2 x 2 cm) removidas de regiões do filme polimérico muito próximas daquela onde foi obtida a membrana utilizada nos ensaios de permeação, a fim de reduzir possíveis desvios.

A MEV das amostras foi realizada em um microscópio da marca Shimadzu, modelo SSX-550. Para a análise da secção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido a aproximadamente -140°C. As amostras foram colocadas em *stubs* e metalizadas com uma fina camada de ouro pelo processo de *sputtering*, com tempo de exposição de 2 min. A análise ocorreu com diferentes tensões de aceleração, variando de acordo com a qualidade de obtenção de imagem, de 10kV a 15kV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios de permeação dos gases CO₂ e CH₄ nas membranas de PSf e PVDF, a diferentes pressões e temperaturas de permeação, bem como as considerações sobre a morfologia das membranas sintetizadas.

4.1 Desempenho das membranas de PVDF

A Figura 36 apresenta os resultados dos ensaios de permeação das membranas M1 e M2 (PVDF) em função da pressão a temperatura constante de 35°C. A permeabilidade de ambas as membranas de PVDF foi obtida considerando a espessura total da membrana (camada seletiva + camada suporte), obtida a partir das imagens de MEV. Esta consideração foi adotada, pois ambas as membranas apresentaram comportamento típico de membranas porosas tanto na camada seletiva quanto na camada suporte.

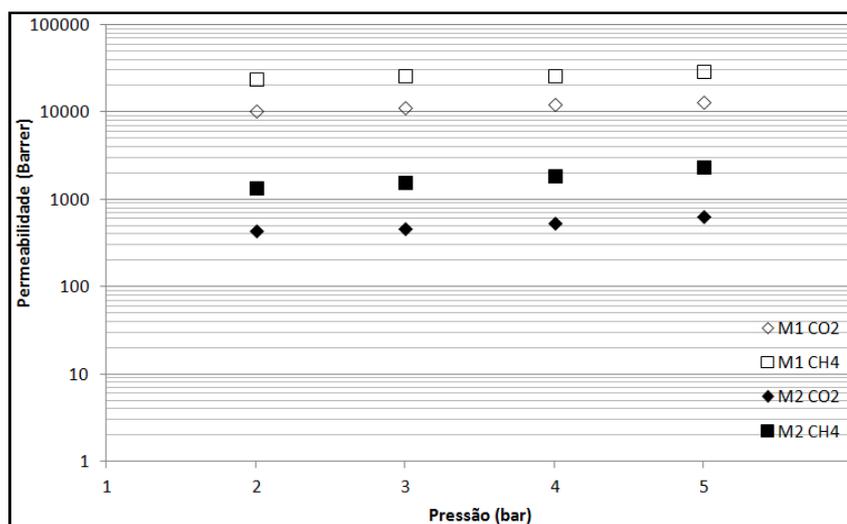


Figura 36. Permeabilidade nas membranas de PVDF (M1 e M2) em função da pressão de alimentação a uma temperatura de 35°C.

O alto fluxo de permeado observado para ambas as membranas é característico de membranas onde o transporte dos gases ocorre através dos poros, ou seja, sem a influência do mecanismo de sorção-difusão. O transporte através de poros pode ocorrer segundo os mecanismos de difusão por Knudsen ou fluxo convectivo. A definição do tipo de mecanismo que governa o transporte de gases é função da razão entre o caminho livre das moléculas (λ) e da

distribuição e do tamanho de poros presentes na membrana. A tabela 7 apresenta o caminho livre das moléculas de CO₂ e CH₄ a uma temperatura de 35°C ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

Tabela 7. Caminho livre das moléculas dos gases CO₂ e CH₄ a uma temperatura de 35°C.

Pressão (bar)	$\lambda \cdot 10^8 \text{CH}_4(\text{m})$	$\lambda \cdot 10^8 \text{CO}_2(\text{m})$
2	3,31	4,39
3	2,21	2,93
4	1,66	2,20
5	1,33	1,76

A Figura 37 apresenta as imagens das seções transversais das membranas M1 e M2 sintetizadas sob diferentes temperaturas do banho de coagulação. As imagens (A) e (C) apresentam a morfologia das membranas ao longo da extensão, enquanto as imagens (B) e (D) representam a região da camada seletiva das membranas. Na membrana M1 (A e B) é possível observar a formação de uma camada seletiva na superfície da membrana, enquanto na membrana M2 (C e D) a imagem indica a ausência de uma camada seletiva compacta e uniforme. Na membrana M1(A) e na membrana M2 (C) é possível identificar a ordem de grandeza das dimensões dos poros presentes na camada suporte (em torno de 1µm).

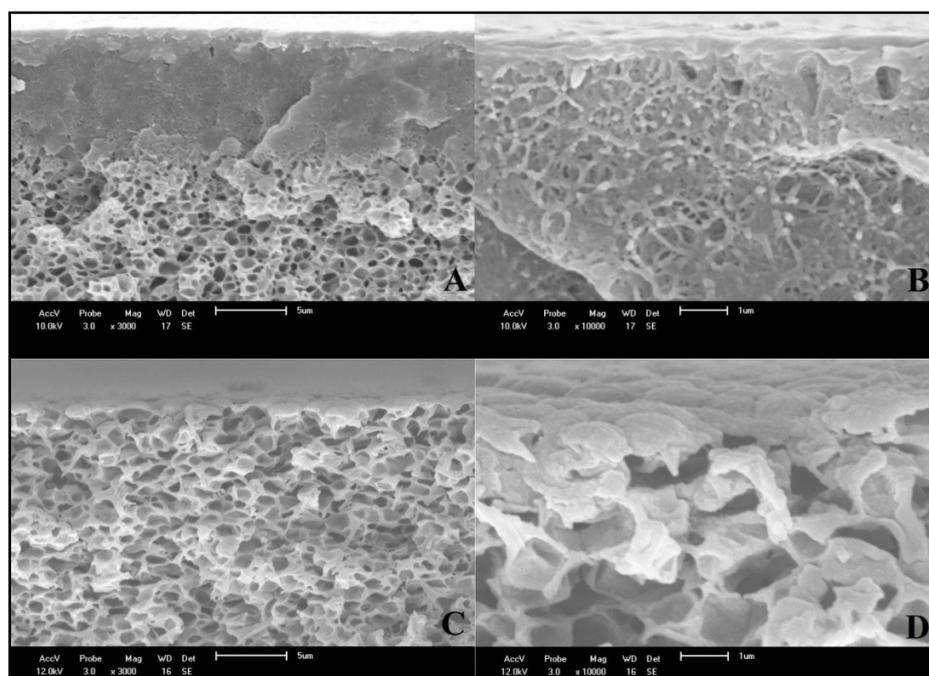


Figura 37. MEV da seção transversal das membranas de PVDF M1 5°C (A) x3000 e (B) x10000 e M2 40°C (C) x3000 e (D) x10000.

A variação da temperatura do banho de coagulação no método de inversão de fases pode ter provocado as alterações na morfologia das membranas. O banho de coagulação a temperatura mais elevada (40°C) aumenta a taxa de difusão do solvente presente na solução polimérica para o não solvente do banho de coagulação, causando uma menor precipitação de polímero na superfície da membrana.

Tendo em vista o caminho livre das moléculas de CO₂ e CH₄ ($\approx 10^{-8}$ m), bem como as dimensões dos poros presentes na camada suporte de ambas as membranas ($\approx 10^{-6}$ m), é esperada uma elevada razão r/λ nesta região da membrana (camada suporte), indicando que o fluxo convectivo controla o transporte dos gases. Todavia, não é possível identificar o tamanho dos poros presentes na camada seletiva irregular e de baixíssima espessura (Figura 37 (d)). Segundo a Figura 13, na difusão de Knudsen, um aumento do raio do poro diminui a permeabilidade do gás. Tendo em vista a menor temperatura do banho de coagulação na síntese da membrana M1, a expectativa é que a camada seletiva da referida membrana possua poros de dimensões inferiores a da membrana M2. A menor permeabilidade da membrana M2 é um indicativo que a difusão de Knudsen controla o transporte dos gases na camada seletiva das membranas. Ambas membranas apresentaram um aumento da permeabilidade em função do incremento da pressão. O fluxo molar para ambos os mecanismos de transporte (difusão de Knudsen e fluxo convectivo) são diretamente proporcionais a diferença de pressão transmembrana (Equações (4) e (5)). A Figura 38 apresenta a seletividade das membranas M1 e M2 para o par de gases (CO₂/CH₄).

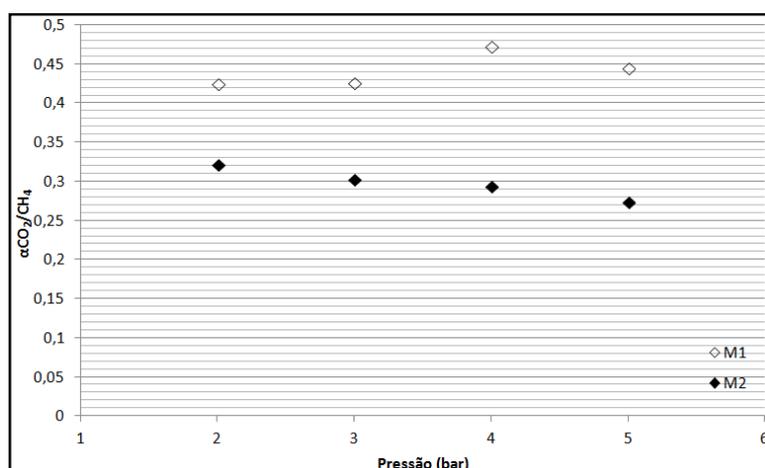


Figura 38. Seletividade das membranas de PVDF M1 e M2 em função da pressão de alimentação a uma temperatura de 35°C.

Ambas as membranas apresentaram seletividade extremamente baixa para o par de gases CO_2/CH_4 , indicando permeabilidades semelhantes do CO_2 e do CH_4 , embora o CH_4 tenha apresentado permeabilidade superior a do CO_2 . Considerando que a difusão de Knudsen controla o transporte dos gases na camada seletiva das membranas, a maior permeabilidade do CH_4 é esperada, tendo em vista que o fluxo molar (Equação 5) segundo este mecanismo é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar do gás permeante. Resultado similar foi evidenciado por CHOI *et al.* (2010) onde o aumento da temperatura no banho de coagulação durante a síntese de membranas de PVDF reduziu a permeabilidade dos gases CO_2 e CH_4 e aumentou a seletividade. A membrana M1 apresentou resultados para o gás CO_2 com a mesma ordem de grandeza ao reportado por Cherubini (2012), conforme demonstrado na Tabela 8.

Tabela 8. Comparação de resultados de permeabilidade nas membranas de PVDF com a literatura.

Pressão (bar)	Permeabilidade (Barrer)			
	CO_2		CH_4	
	Este trabalho	Cherubini (2012)	Este trabalho	Cherubini (2012)
2	10252	8684	24102	14958
3	11226	10530	26377	15432
4	12408	11918	26385	16832
5	13097	13148	29374	17758

Duarte *et al* (2012) também encontraram resultados semelhantes, onde ocorreu maior permeação de CH_4 com relação ao CO_2 , cuja variação de permeabilidade entre 2 e 5 bar foi de aproximadamente 2.000 Barrer.

A Figura 39 demonstra o comportamento da permeabilidade das membranas M1 e M2 em função da temperatura. Para ambas as membranas (M1 e M2) a permeabilidade dos gases (CO_2/CH_4) aumentou com o incremento da temperatura.

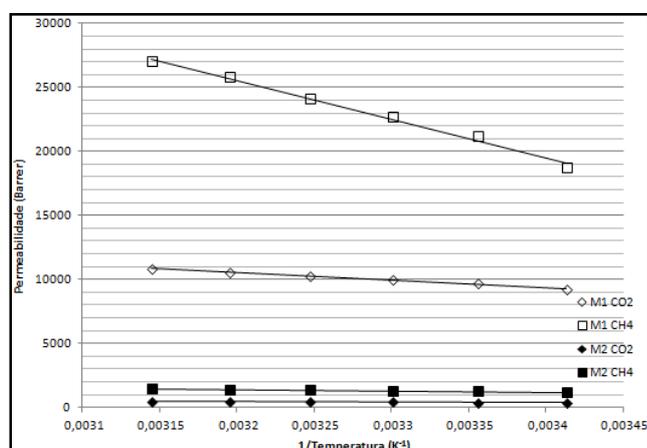


Figura 39. Permeabilidade nas membranas de PVDF M1 e M2 em função da temperatura de operação a uma pressão de alimentação de 2 bar.

Conforme a Figura 39, a permeabilidade do CH₄ foi mais sensível à temperatura em relação à do CO₂, ou seja, a permeabilidade do CH₄ aumentou mais significativamente com o incremento da temperatura. A Figura 15 apresenta a contribuição da difusão superficial sobre a permeação de gases em membranas vítreas, sendo que a contribuição da difusão superficial (adsorção do gás na parede dos poros) é bem mais significativa para a permeação do CO₂. O transporte do gás por difusão superficial ocorre segundo a lei de Fick (Equação 16).

$$J_S = -D_S \cdot \frac{dC_S}{dx} \quad (16)$$

Onde J_S é o fluxo de permeado, D_S é o coeficiente de difusão superficial, C_S é a concentração de gás adsorvido e x é o caminho de difusão. A difusão superficial é típica em poros com dimensões inferiores a 100Å (0,01µm). O coeficiente de difusão superficial possui valores entre os coeficientes de difusão de gases e de líquidos (entre 10⁻³ e 10⁻⁴ cm².s⁻¹).

Embora não tenha sido determinado o diâmetro dos poros presentes na camada seletiva das membranas de PVDF a expectativa é da presença de poros com dimensões inferiores a da camada suporte, segundo as imagens de MEV. Assim, possivelmente nesta região das membranas de PVDF (camada seletiva) tenha ocorrido a adsorção de moléculas de CO₂ na parede dos poros (difusão superficial). A difusão superficial é menos influenciada pela temperatura do que a difusão do CH₄ (não adsorvido), de forma que com o aumento da temperatura houve um incremento mais significativo da permeação do CH₄ através da membrana.

A Tabela 9 apresenta as energias de ativação de permeação (E_P) dos gases através das membranas M1 e M2 a 2 bar, calculadas a partir da equação 14.

Tabela 9. Energias de ativação de permeação para as membranas de PVDF (M1 e M2).

Membrana	Gás	E_P (kJ/mol)
M1	CO ₂	2,06
	CH ₄	8,62
M2	CO ₂	2,64
	CH ₄	3,96

Para ambas as membranas (M1/M2) a energia de ativação do CH₄ foi superior a do CO₂, sugerindo que ocorre a adsorção do CO₂ na parede dos poros da camada seletiva, e a difusão superficial influencia a permeação.

Comportamento semelhante foi encontrado por Ren *et al.* (2012) e Car *et al.* (2008). Os autores observaram maior permeabilidade do CH₄ com relação ao CO₂, em função do incremento da temperatura no transporte em membranas porosas.

Modelos empíricos são utilizados para determinar o percentual de contribuição de cada mecanismo (difusão de Knudsen e fluxo convectivo) em membranas. Os modelos são adaptações do modelo *Dusty-Gas* (SEIDEL-MORGENSTERN *et al.*, 2010; HASHEMIFARD *et al.*, 2013; KAST & HOHENTHANNER, 2000). Todavia, devido à baixa seletividade das membranas de PVDF ao par de gases CO₂/CH₄, não foram realizados estudos adicionais sobre a influência dos referidos mecanismos sobre a permeação.

4.2 Desempenho das membranas de PSf

Nesta seção serão apresentados resultados e discussão relacionadas às características de permeação dos gases CO₂ e CH₄ nas membranas de PSf, sob diferentes pressões e temperaturas de operação, bem como relativas à análise morfológica das membranas sintetizadas. A permeabilidade das membranas de PSf foi obtida considerando a espessura da camada seletiva densa, obtida a partir das imagens de MEV. Esta consideração foi adotada, pois as membranas de PSf apresentaram comportamento típico de membranas com o controle do transporte dos gases segundo o mecanismo de sorção-difusão na camada seletiva densa.

4.2.1 Influência da Pressão sobre a permeação dos gases CO₂/CH₄

Os resultados dos ensaios de permeação da membrana M6 a 35°C, em função do incremento da pressão, são demonstrados na Figura 40.

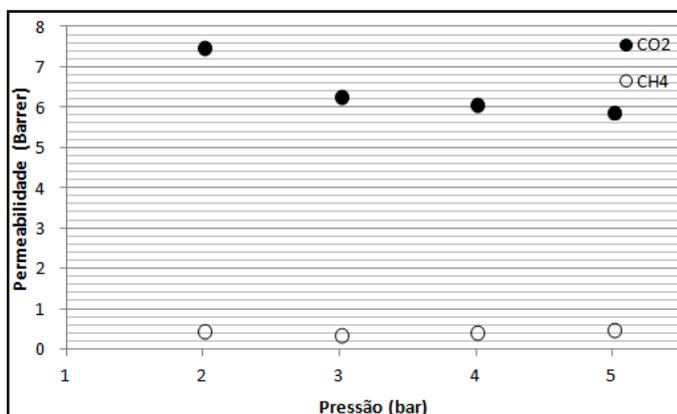


Figura 40. Permeabilidade da membrana de PSf M6 em função da pressão a temperatura de 35°C.

As permeabilidades observadas para a membrana M6 são típicas de membranas poliméricas para permeação de gases onde o controle do transporte dos gases ocorre na camada seletiva densa (mecanismo sorção-difusão). McHattie *et al.* (1991) obtiveram permeabilidades do CO₂ em uma membrana de PSf semelhantes aos valores obtidos no ensaio de permeação para a membrana M6. A permeabilidade do CO₂ reduziu ligeiramente com o incremento da pressão. Este comportamento é típico do previsto pelo modelo *dual mode* (Figura 23). As seletividades da membrana M6 são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Seletividades da membrana M6 sob diferentes pressões de alimentação a temperatura de 35°C.

Pressão (bar)	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
2	16,9
3	17,9
4	14,7
5	11,7

Conforme a Tabela 10, houve uma diminuição da seletividade da membrana M6 a partir da pressão de 4 bar, causada pelo aumento da permeabilidade do CH₄, bem como a redução da permeabilidade do CO₂. A Figura 41 apresenta a imagem da seção transversal da membrana M6.

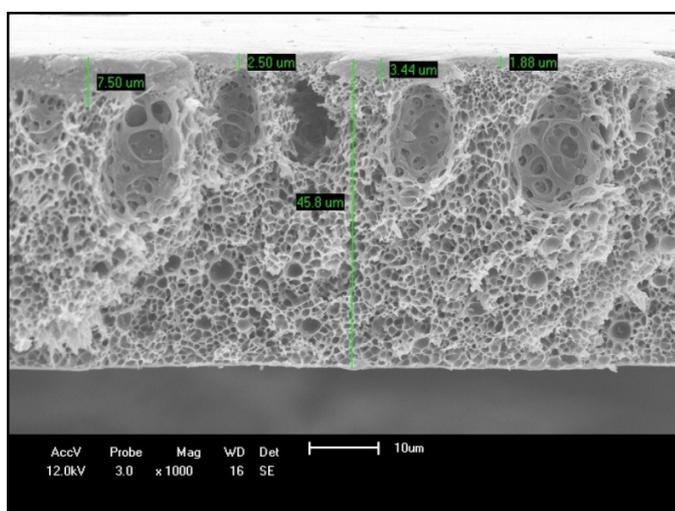


Figura 41. MEV da seção transversal da membrana de PSF M6.

A camada seletiva densa da membrana M6 não apresenta espessura regular ao longo da membrana (entre 2 e 8 μm), enquanto a sua espessura total é de aproximadamente 46 μm. Na camada suporte porosa da membrana é possível observar a formação de cavidades de grandes dimensões (macro vazios). Diante dos resultados, e da presença dos macro vazios na camada

suporte porosa da membrana, o controle do transporte dos gases ocorre na camada seletiva densa da membrana.

A Figura 42 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de permeação da membrana M5.

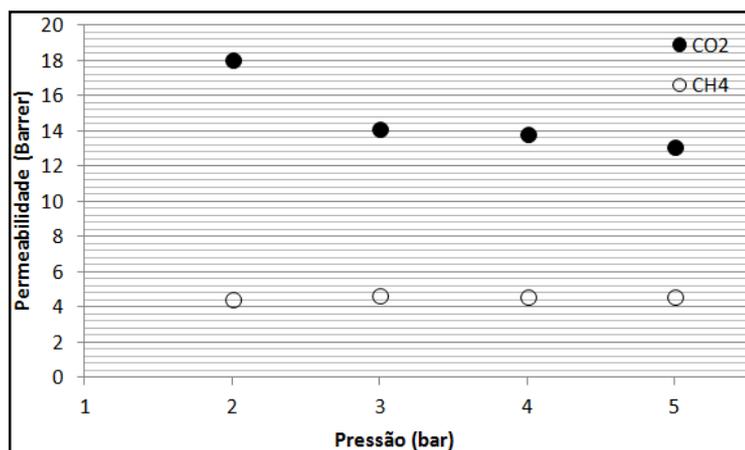


Figura 42. Permeabilidade da membrana de PSf M5 em função da pressão a temperatura de 35°C.

A permeabilidade do CH₄ através da membrana M5 ficou acima dos valores obtidos por outros autores (Tabela 4). O aumento da permeabilidade do CH₄ pode estar associado a possíveis defeitos na camada seletiva da membrana. O incremento da permeabilidade do CH₄ causa uma diminuição da seletividade da membrana M5. A Figura 43 apresenta a imagem da seção transversal da membrana M5.

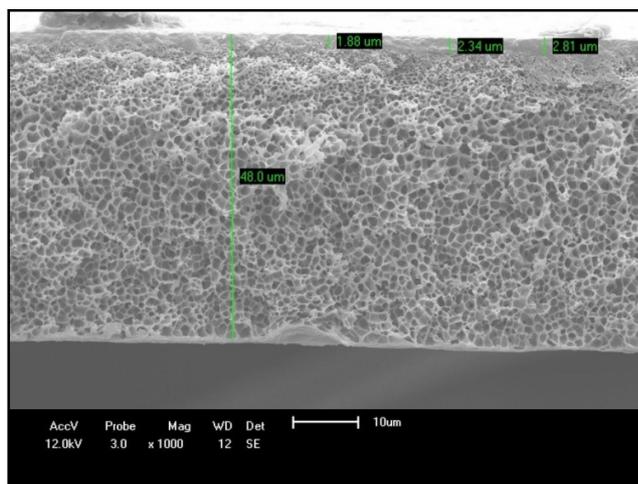


Figura 43. MEV da seção transversal da membrana de PSF M5.

A Figura 44 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de permeação da membrana M7. A membrana M7 apresentou um comportamento distinto das membranas M5 e M6, ou seja, na região de baixas pressões (2 e 3 bar) não houve permeabilidade de CH₄.

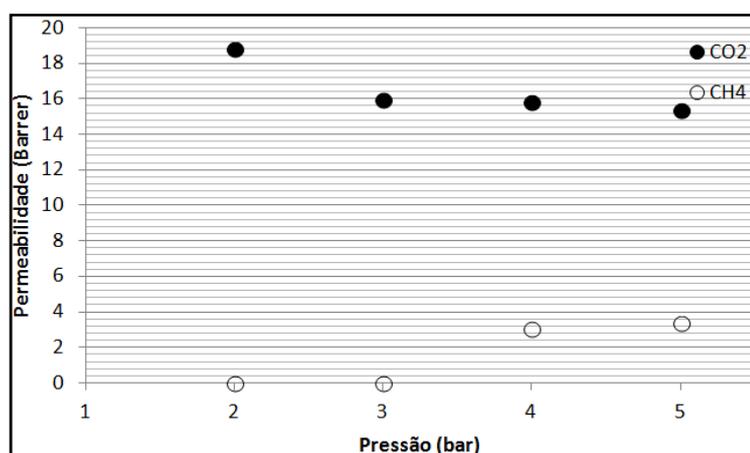


Figura 44. Permeabilidade da membrana de PSf M7 em função da pressão a temperatura de 35°C.

A ausência de permeabilidade pode estar relacionada ao volume livre na camada seletiva da membrana. Em geral, um polímero com baixa fração de volume livre possui um alto grau de cristalinidade (SWEED, 2011). De acordo com Kholodovych *et al.* (2007), as cadeias poliméricas estão mais empacotadas na região cristalina do que nas regiões amorfas dos polímeros, e consequentemente a densidade da região cristalina será maior do que na região amorfa. A orientação molecular também pode ter sido causada durante o espalhamento da solução polimérica durante a síntese pelo processo de inversão de fases, ocasionando o aumento no grau de cristalinidade do polímero.

A fração de volume livre disponível na camada seletiva são os espaços vazios a serem ocupados pelo gás de acordo com o modo de Langmuir no modelo *dual mode* (Equação 9). Na ausência, ou ainda na presença de uma quantidade reduzida de volume livre, o modo de Henry (Equação 8) passa a controlar o transporte do gás na camada seletiva. A maior interação eletrônica entre o CO₂ e os grupos funcionais presentes na PSf favorecem a sua solubilização na cadeia polimérica presente na camada seletiva, enquanto a permeabilidade do CH₄ é favorecida pelo modo de Langmuir, ou seja, através do volume livre presente na camada seletiva.

Adicionalmente, pode ser verificado na Figura 45 que a membrana M7 possui uma camada seletiva densa com maior espessura, e relativamente regular ao longo de toda a sua extensão, em relação às membranas M5 e M6.

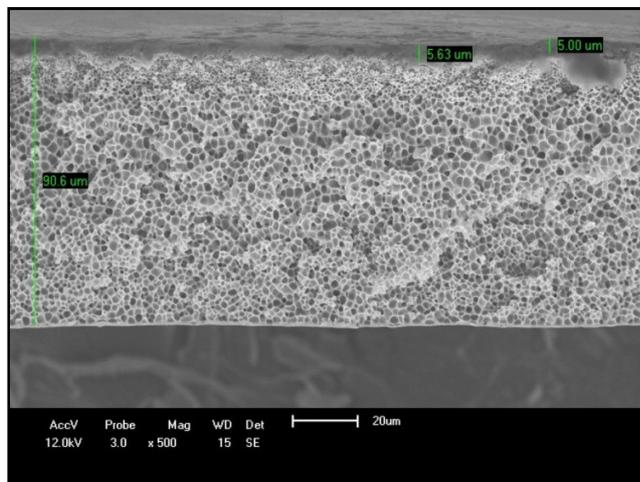


Figura 45. MEV da seção transversal da membrana de PSF M7.

A ausência de permeabilidade para as pressões de 2 e 3 bar para a membrana M7 representa uma seletividade infinita para as referidas pressões.

4.2.2 Influência da Temperatura sobre a permeação dos gases (CO₂/CH₄)

A Figura 46 apresenta o comportamento da permeabilidade em função das temperaturas de operação estudadas para a membrana M5.

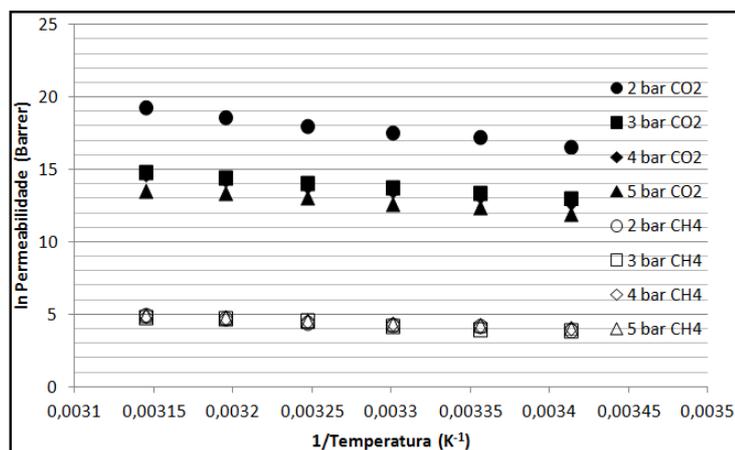


Figura 46. Permeabilidade da membrana M5 em função da temperatura de operação sob diferentes pressões de alimentação.

A Figura 47 apresenta o comportamento da permeabilidade em função das temperaturas de operação estudadas para a membrana de M6. Não foi apresentado na Figura 47 o comportamento do CH₄ com relação ao incremento da temperatura na membrana M6, pois não foi possível completar os ensaios em todas as temperaturas estudadas.

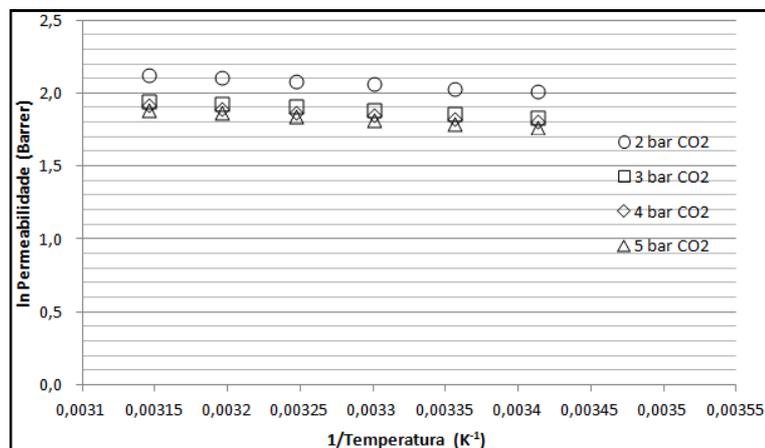


Figura 47. Permeabilidade da membrana M6 em função da temperatura de operação sob diferentes pressões de alimentação.

A Figura 48 apresenta o comportamento da permeabilidade em função das temperaturas de operação estudadas para a membrana de M7. Não foi apresentado na Figura 48 o comportamento do CH₄ com relação ao incremento da temperatura na membrana nas pressões de 2 e 3 bar, pois não houve permeabilidade, conforme apresentado anteriormente.

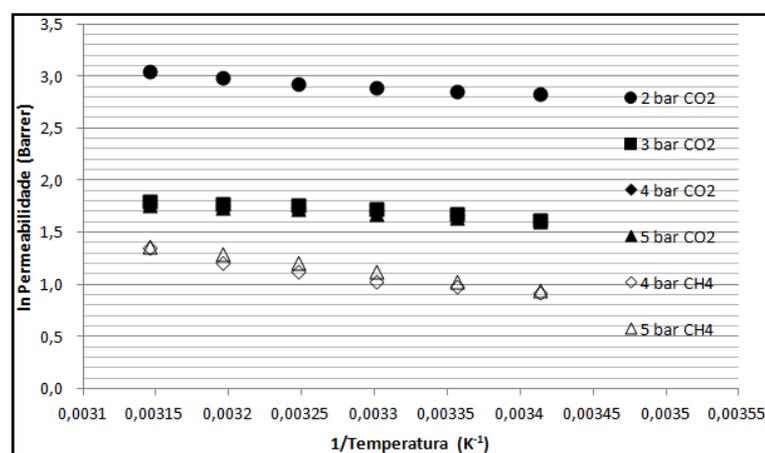


Figura 48. Permeabilidade da membrana M7 em função da temperatura de operação sob diferentes pressões de alimentação.

Nas membranas M5 e M7 pode ser evidenciado que a permeabilidade do CH₄ foi mais influenciada pelo incremento da temperatura. As energias de ativação de permeação encontradas para o CO₂ e para o CH₄ durante os ensaios de permeação sob a faixa de pressões de operação estudadas estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Energias de ativação de permeação para as membranas M5, M6 e M7.

Pressão (bar)	M5		M6		M7	
	E_p (kJ/mol)		E_p (kJ/mol)		E_p (kJ/mol)	
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
2	2,05	4,51	1,15	-	4,33	-
3	1,38	5,06	1,14	-	2,97	-
4	1,80	3,64	1,10	-	2,57	10,43
5	1,45	3,60	1,21	-	2,42	10,95

As razões entre as energias de ativação do CH₄ e do CO₂ para a membrana M5 foram de 2,2, 3,66, 2,02 e 2,48, para 2, 3, 4 e 5 bar, respectivamente. Basu *et al.* (2010) estudaram os polímeros poliimida (PI) e polissulfona (PSf), e blendas dos mesmos em diferentes concentrações (1/3, 1/1 e 3/1 m/m) para a separação de CO₂ e CH₄. Foram realizados experimentos utilizando uma mistura de CO₂ (10vol%) e CH₄ (90vol%), entre 35 e 95°C, a pressão de 10 bar. Os autores determinaram a energia de ativação de permeação (E_p) para a membrana de PSf, sendo de 7,2 kJ/mol para o CO₂ e 22,7 kJ/mol para o CH₄. A razão entre as energias de ativação ($E_{p,CH_4}/E_{p,CO_2}$) para a membrana de PSf foi de 3,15, similar aos resultados encontrados neste estudo.

4.2.3 Modelo *Dual Mode*

As permeabilidades obtidas nos ensaios das membranas de PSf com melhor desempenho (M5, M6 e M7) foram ajustadas segundo o modelo *dual mode*. Para tanto foram utilizadas constantes do modelo obtidas por outros autores (McHATTIE *et al.*, 1991; SCHOLEES *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2003) para a permeação de CO₂ em membranas de PSf. As constantes foram obtidas a temperatura de 35°C. As referidas constantes são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Constantes do modelo *dual mode* para permeação de CO₂ em membranas de PSf.

Parâmetro	McHattie <i>et al.</i> , 1991	Scholes <i>et al.</i> , 2010	Hu <i>et al.</i> , 2003		
$K_D \left(\frac{cm^3(CNTP)}{cm^3(polímero).atm} \right)$	0,728	0,41	0,58	0,60	0,62
$C'_H \left(\frac{cm^3(CNTP)}{cm^3(polímero)} \right)$	19,6	16,2	12	10,3	8,2
$b \left(\frac{1}{atm} \right)$	0,26	0,38	0,37	0,37	0,37
$D_D \cdot \left(\frac{cm^2}{s} \right)$	$4,64 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$
$D_H \cdot \left(\frac{cm^2}{s} \right)$	$5,75 \cdot 10^{-9}$	$7,30 \cdot 10^{-9}$	$6,00 \cdot 10^{-9}$	$7,00 \cdot 10^{-9}$	$9,00 \cdot 10^{-9}$
Solvente	Diclorometano	Clorofórmio	Clorofórmio	DMAc	NMP

A Figura 49 apresenta a média da permeabilidade obtida nos ensaios das membranas de PSf com melhor desempenho (M5/M6/M7), bem como os resultados preditos pelo modelo *dual mode* (equação 11). As membranas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas a partir de 2 solventes (DMF/NMP), enquanto as constantes utilizadas para o modelo *dual mode* foram obtidas a partir de solventes distintos (Tabela 12). A média das permeabilidades apresentou um bom ajuste com os resultados obtidos por Hu *et al.* (2003) utilizando uma membrana de PSf sintetizada com clorofórmio. O ajuste dos resultados experimentais com o modelo *dual mode* confirma que o transporte dos gases nas membranas foi controlado na camada seletiva densa das membranas segundo os modos de Henry e Langmuir. As membranas de PSf desenvolvidas e avaliadas neste trabalho (M5/M6/M7), a temperatura de 35°C, apresentaram uma redução da permeabilidade do CO₂ com o incremento da pressão, conforme previsto pelo modelo *dual mode*.

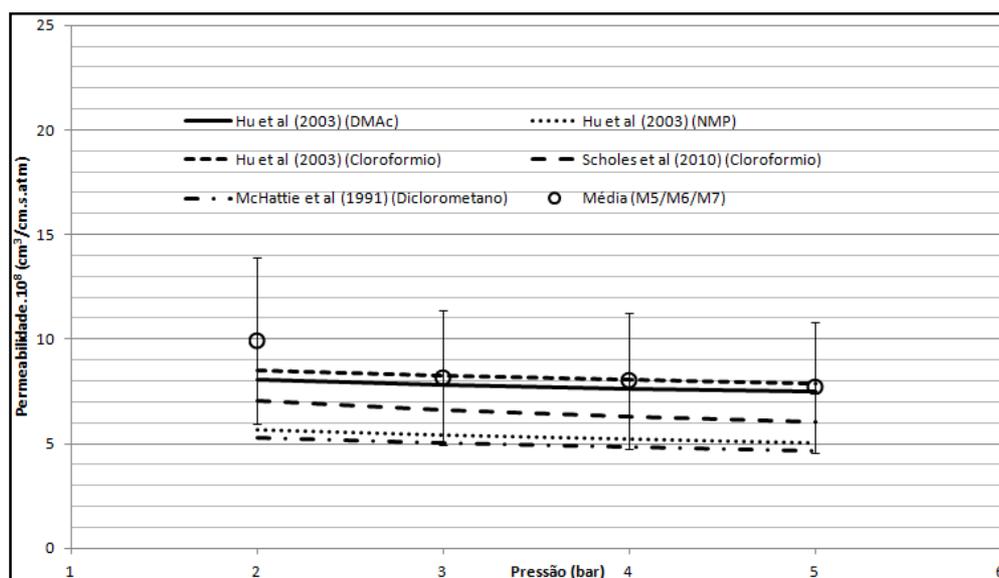


Figura 49. Permeabilidade predita pelo modelo *dual mode* em membranas de PSf para a permeação de CO₂ a 35°C.

Robeson *et al.* (2014) estabeleceram equações empíricas (17 e 18) que correlacionam os coeficientes de solubilidade (S) e de difusividade (D) com a permeabilidade (P) de membranas poliméricas vítreas. Os dados utilizados foram obtidos de ensaios de permeação de CO₂ a temperaturas entre 25 e 35°C a 2 bar.

$$S_{CO_2} = 2,40 \cdot P_{CO_2}^{0,182}; R^2=0,441 \quad (17)$$

$$D_{CO_2} = 0,416 \cdot P_{CO_2}^{0,818}; R^2=0,946 \quad (18)$$

Sendo S_{CO_2} o coeficiente de solubilidade do gás CO_2 (cm^3 (CNTP). cm^{-3} . $cmHg^{-1}$), D_{CO_2} o coeficiente de difusividade do gás CO_2 ($cm^2.s^{-1}$), e P_{CO_2} o coeficiente de permeabilidade do gás CO_2 (cm^3 (CNTP). cm . cm^{-2} . s^{-1} . $cmHg^{-1}$).

As permeabilidades dos ensaios das membranas com melhor desempenho obtidas no presente trabalho (M5/M6/M7) foram aplicadas às equações (17) e (18) para estimar os coeficientes de solubilidade e difusividade, conforme é apresentado nas Figuras 50 e 51.

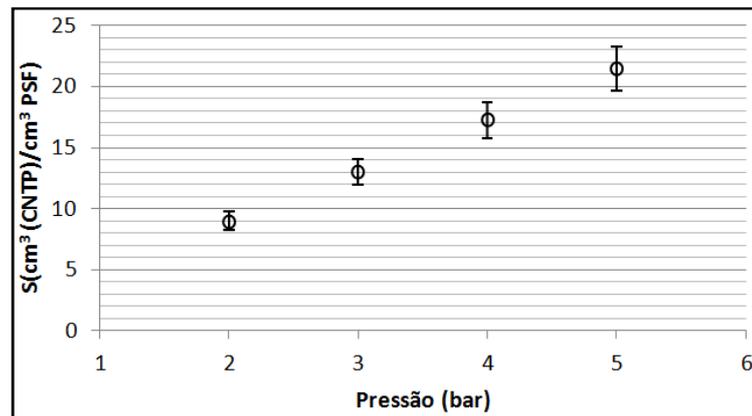


Figura 50. Coeficiente de solubilidade do CO_2 nas membranas de PSF em função da pressão de alimentação a temperatura de $35^\circ C$.

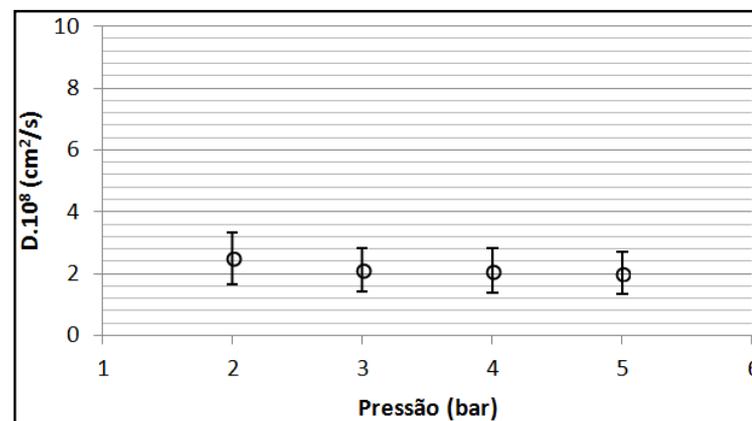


Figura 51. Coeficiente de difusividade do CO_2 nas membranas de PSF em função da pressão de alimentação a temperatura de $35^\circ C$.

Conforme a Figura 50 houve um aumento significativo no coeficiente de solubilidade com o incremento da pressão. Wang & Kamiya (1995), Scholes *et al.* (2010) observaram tendência semelhante em seus estudos. O coeficiente de solubilidade é influenciado pela condensabilidade do gás, pelas interações entre polímero e gás e pelo volume livre na matriz polimérica. A condensabilidade do gás aumenta com o incremento da sua temperatura crítica, e conseqüentemente aumenta o coeficiente de solubilidade. A temperatura de saturação do CO₂ a 2 bar é de aproximadamente 205 K (-68 °C), enquanto a 5 bar é de aproximadamente 218 K (-55 °C). Desta forma, na faixa de temperatura avaliada neste trabalho não há a possibilidade de condensação do CO₂ na matriz polimérica. A interação gás-polímero é significativa para o modo de Henry, enquanto a condensabilidade do gás e o volume livre do polímero são significativos para o modo de Langmuir. A baixas pressões o modo de Langmuir possui maior influência sobre o coeficiente de solubilidade do que o modo de Henry. Tendo em vista a impossibilidade de condensação do CO₂ na matriz polimérica, a influência do volume livre deve ser considerada na análise do coeficiente de solubilidade.

A partir da equação 6, com a utilização das equações 10 e 11, foi determinado o coeficiente de difusividade considerando o modelo *dual mode*. Os parâmetros do modelo *dual mode* aplicados foram os obtidos por McHattie *et al.* (1991) a 35°C. O comparativo entre o coeficiente de difusividade considerando o modelo *dual mode* com o coeficiente de difusividade obtido a partir dos dados experimentais aplicados à equação 18 está apresentado na Figura 52.

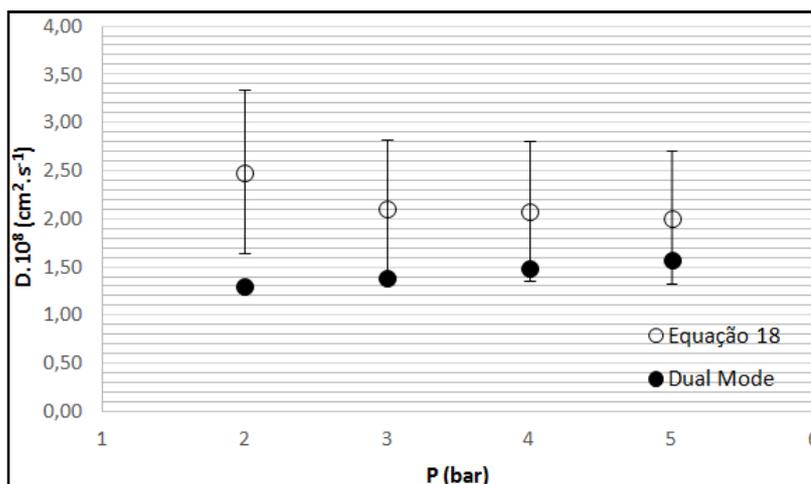


Figura 52. Coeficiente de difusividade em regime estacionário.

Os coeficientes de difusividade preditos pela equação 18 apresentaram um comportamento típico para a permeação de gases não condensáveis em membranas poliméricas não porosas (BASILE & NUNES, 2011), ou seja, se mantiveram relativamente constantes com a variação da pressão. A partir de 3 bar os coeficientes preditos podem ser considerados em concordância com o modelo *dual mode*, pois estão dentro da faixa de variabilidade (desvio padrão) experimental.

Os coeficientes de solubilidade e difusividade para o ensaio em triplicata da membrana de PSf (M5/M6/M7) foram levemente influenciados pela temperatura, conforme pode ser visualizado nas Figuras 53 e 54.

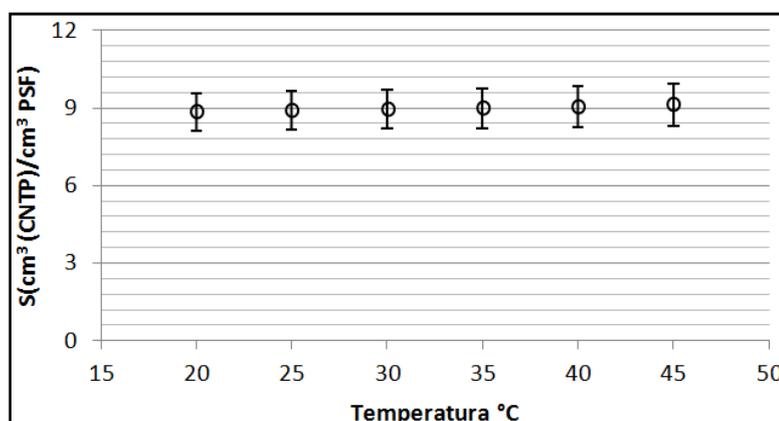


Figura 53. Solubilidade do CO₂ nas membranas de PSf (M5, M6 e M7) em função da temperatura de alimentação a uma pressão de 2 bar.

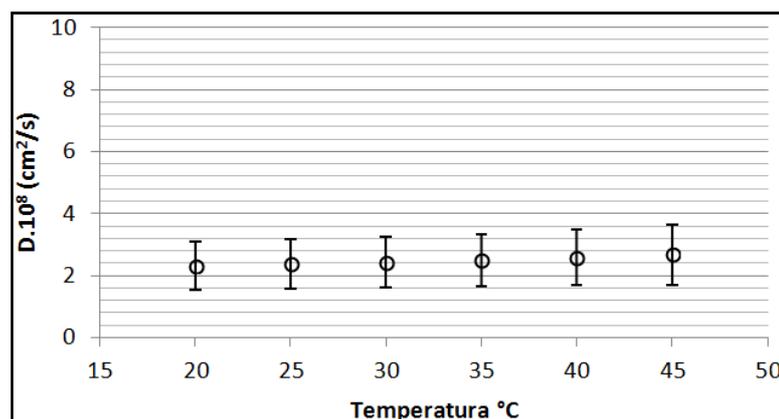


Figura 54. Difusividade do CO₂ nas membranas de PSf (M5, M6 e M7) em função da temperatura de alimentação a uma pressão de 2 bar.

Com relação à influência da temperatura sobre o coeficiente de solubilidade, com o aumento da mesma, há uma redução do volume livre fixo (espaços vazios e microvazios presentes na camada seletiva densa, relacionados ao modo de Langmuir), devido ao rearranjo

térmico das cadeias poliméricas, reduzindo o coeficiente de solubilidade do modo de Langmuir, resultado similar foi encontrado por Wang e Kamyia (1995) (Figura 32 (A)). Ao mesmo passo, com o aumento da temperatura, há um incremento no coeficiente de solubilização do modo de Henry, devido à maior energia de ativação de permeação, responsável pelo aumento dos espaços vazios transientes, ocasionando maior sorção pelo modo de Henry. Porém nas faixas de temperatura (entre 20 e 45°C) e de pressão (entre 2 e 5 bar) estudadas neste trabalho, os modos são praticamente compensados, não havendo influência significativa da temperatura sobre o coeficiente de solubilidade (Figura 53). Entretanto, o coeficiente de difusão aumenta com o incremento da temperatura de operação. O incremento da temperatura aumenta a energia vibracional das cadeias poliméricas e, consecutivamente aumenta a energia de ativação de permeação para que as moléculas possam realizar os saltos difusivos dentre os espaços transientes, através do modo de Langmuir (moléculas que estavam sorvidas no volume livre fixo da matriz polimérica) e através do modo de Henry (moléculas solubilizadas nos espaços intersticiais das ligações químicas das cadeias poliméricas).

4.3 Formação de defeitos em membranas

As membranas M3 e M4 apresentaram permeabilidades elevadas, além de baixa seletividade, em relação aos dados disponíveis na literatura. O referido comportamento indica que estas membranas possuem defeitos na sua camada seletiva densa.

A Figura 55 apresenta o comportamento da permeabilidade em função do incremento da pressão das membranas M3 e M4. A membrana de M3 apresentou aumento linear da permeabilidade para ambos os gases (CO_2 e CH_4) com o incremento da pressão, comportamento típico do mecanismo de transporte por difusão de Knudsen e/ou fluxo convectivo. Camadas seletivas pouco espessas e a presença de macrovazios junto à camada seletiva densa (Figura 56) podem contribuir para o controle segundo os mecanismos de difusão de Knudsen e/ou fluxo convectivo. Nas pressões mais elevadas podem se formar pequenas deformações (defeitos) na camada seletiva da membrana, chamados *pin-holes*. A maior permeabilidade do CH_4 é outro indicativo do controle do transporte segundo os mecanismos de difusão de Knudsen e/ou fluxo convectivo.

De acordo com Pabby (2009) a difusão de Knudsen pode ocorrer em membranas microporosas ou através de *pin-holes* em membranas poliméricas densas.

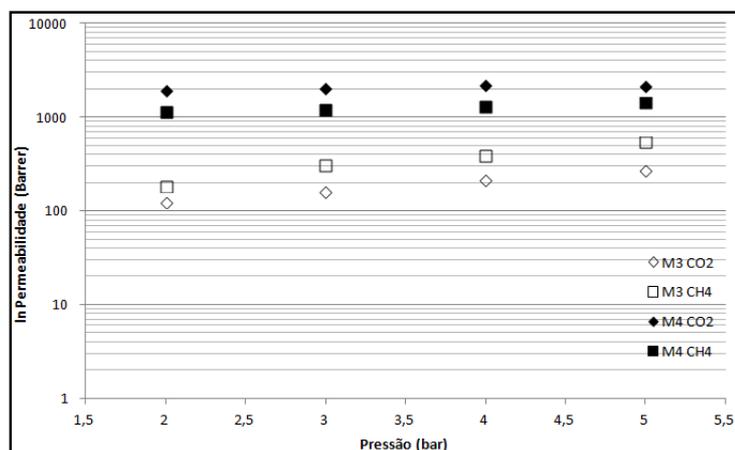


Figura 55. Permeabilidade nas membranas de PSf (M3 e M4) em função da pressão de alimentação a uma temperatura de 35°C.

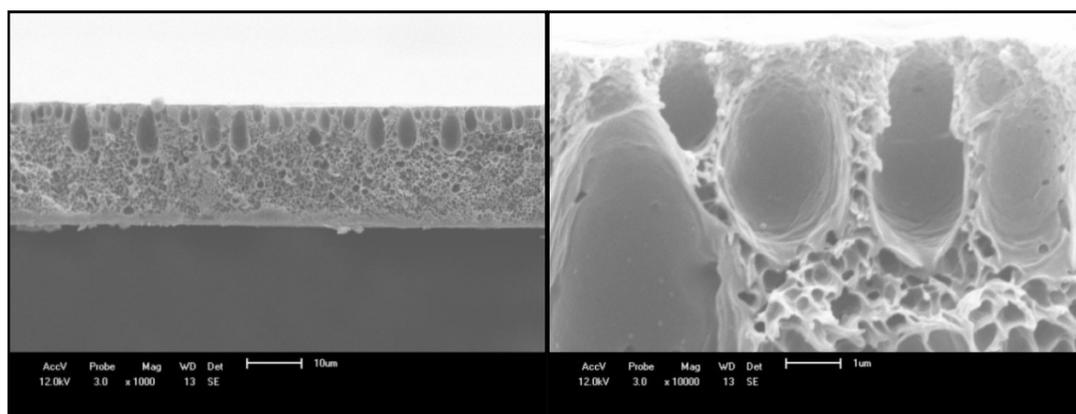


Figura 56. Imagens da seção transversal da membrana M3 (PSf).

A Figura 57 apresenta imagens da seção transversal e da superfície da membrana M4. A camada seletiva densa da membrana M4 é pouco espessa (menor que 0,001 micra), favorecendo os mecanismos de difusão de Knudsen e/ou fluxo convectivo.

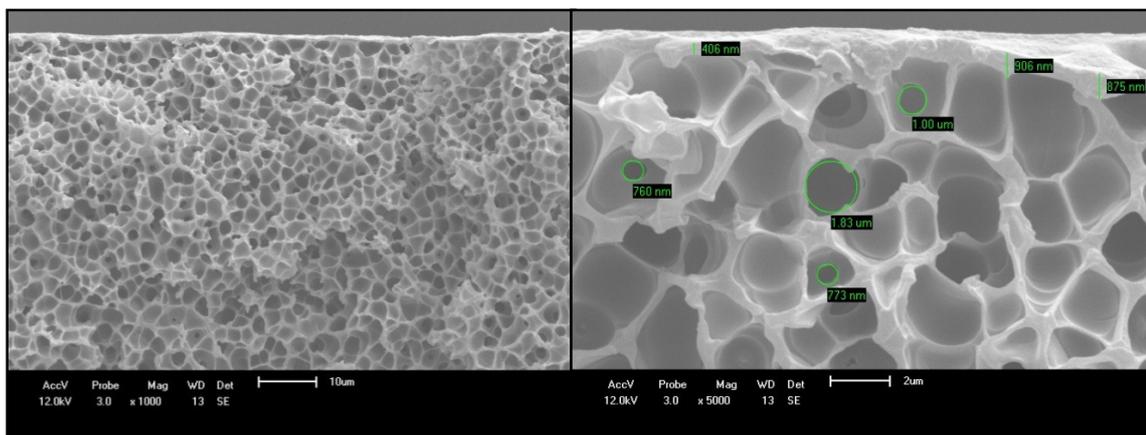


Figura 57. Imagens da seção transversal da membrana M4 (PSf).

Alguns autores (FENG *et al.*, 2002; REN *et al.*, 2012; JULIAN & WENTEN, 2012) destacam a utilização de uma camada adicional para revestir a camada seletiva densa da membrana, para evitar a formação de defeitos. Usualmente, são utilizados elastômeros como silicone e PDMS como camada de revestimento. Entretanto, as camadas de revestimento não garantem que todos os defeitos, serão completamente preenchidos, uma vez que o material a ser utilizado como revestimento deve possuir alto fluxo para não oferecer resistência à permeação.

4.4 Dados de permeabilidade e seletividade em membranas poliméricas

Um dos objetivos quando são realizados ensaios de permeação em membranas para separação de gases é a avaliação da relação permeabilidade/seletividade. O limite superior de Robeson (ROBESON, 2008) considera essa relação para uma série de membranas poliméricas e/ou inorgânicas, com diferentes formas de tratamento, considerando ensaios laboratoriais conduzidos a uma pressão de operação de 2 bar a 35°C.

A Figura 58 apresenta a relação entre permeabilidade e a seletividade (CO_2/CH_4) obtida por diversos autores. Os dados de permeabilidade e seletividade obtidos no ensaio em triplicata da membrana de PSf com melhor desempenho (M5, M6 e M7) neste trabalho são representados na figura pela membrana M5 (ponto verde claro) e membrana M6 (ponto verde escuro) com pressão de operação de 2 bar e temperatura de operação de 35°C. Conforme apresentado anteriormente a seletividade para a membrana de PSf M7 a 2 e 3 bar foi infinita, pois não houve permeabilidade do CH_4 . Desta forma, não foi possível representar o resultado da referida

membrana no diagrama do limite superior de Robeson. Os pontos azuis claros dizem respeito a membranas poliméricas de PSf. Os pontos vermelhos são relações obtidas para membranas sintetizadas com outros polímeros, enquanto os pontos azuis escuros estão relacionados a membranas que sofreram tratamento térmico depois de sintetizadas, com o intuito de rearranjar a cadeia polimérica da membrana.

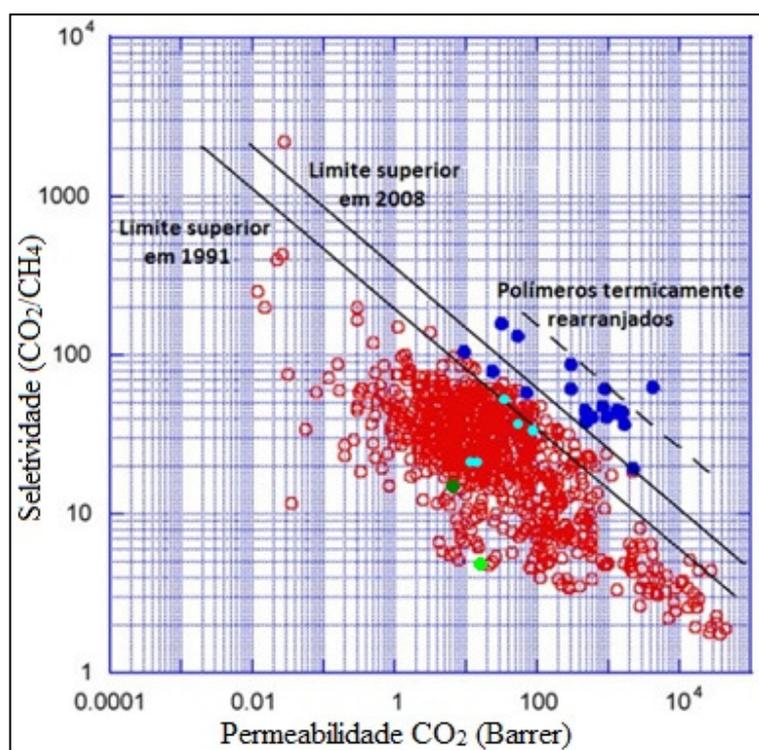


Figura 58. Limite Superior de Robeson (Adaptado de Robeson, 2008).

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

- a) As membranas de PVDF (M1 e M2) apresentaram elevada permeabilidade para ambos os gases em todas as pressões (2 a 5 bar) e temperaturas (20 a 45°C) estudadas. As permeabilidades variaram entre 386 e 13.563 Barrer para o CO₂ e 1.173 e 33.803 Barrer para o CH₄.
- b) As membranas de PVDF (M1 e M2) apresentaram baixa seletividade ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) em todas as pressões (2 a 5 bar) e temperaturas (20 a 45°C) estudadas, comportamento característico do transporte de gases em membranas porosas. Os resultados indicaram seletividades inferiores a 1, não apresentando resultados satisfatórios para a aplicação no processo de purificação de biogás.
- c) A seletividade inferior a 1, ou seja, maior permeabilidade do CH₄ em relação ao CO₂, indica que o transporte dos gases ocorreu segundo o mecanismo de difusão de Knudsen. Todavia, a definição do mecanismo controlador (difusão de Knudsen e/ou fluxo convectivo) depende da determinação do tamanho médio e da distribuição dos poros das membranas.
- d) As energias de ativação de permeação das membranas de PVDF variaram entre 2,06 e 3,62 kJ.mol⁻¹ para o CO₂ e entre 3,21 e 8,62 kJ.mol⁻¹ para o CH₄. A maior energia de ativação do CH₄ indica maior influência da temperatura sobre a permeabilidade para este gás.
- e) As membranas de PSf (M5, M6 e M7) apresentaram seletividade ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) superiores a 3,17, típico comportamento de membranas com o controle do transporte dos gases na camada seletiva densa.
- f) As permeabilidades do CO₂ obtidas para as membranas de PSf com melhor desempenho (M5, M6 e M7) a pressões entre 2 e 5 bar, a temperatura de 35 °C, apresentaram ajuste adequado ao predito pelo modelo *dual mode* para membranas de PSf.
- g) As energias de ativação de permeação encontradas para as membranas M5 e M7 são positivas, indicando que o incremento da temperatura influencia o mecanismo de transporte aumentando a permeabilidade dos gases.
- h) As membranas assimétricas de PSf M3 e M4 apresentaram comportamento relacionados a pressão e temperatura que remetem a defeitos na superfície ativa das membranas.

- i) As permeabilidades do CO₂ e do CH₄ nas membranas M3 e M4 podem ser caracterizadas pelo efeito no aumento da permeabilidade do CO₂ com a pequena espessura da camada seletiva densa, e pelo efeito no aumento da permeabilidade do CH₄ através dos defeitos formados na membrana.
- j) Os resultados de seletividade obtidos para a membrana M3 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ menor que 1) foram típicos de difusão por poros, enquanto que os obtidos para a membrana M4 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ entre 1,38 e 1,89) foram maiores que os típicos para difusão por poros e menores que os típicos para o mecanismo de solução-difusão. Dessa forma, o mecanismo de transporte nessas membranas é uma combinação dos mecanismos de transporte sorção-difusão e difusão de Knudsen e/ou fluxo convectivo.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de permeabilidade com a mistura binária CO₂/CH₄;
- Caracterizar o coeficiente de difusão através do método time-lag ou similar;
- Determinar os coeficientes de solubilidade e caracterizar o volume livre das membranas através do método de decaimento de pressão ou similar;
- Caracterizar as membranas utilizando DSC para obter as temperaturas de transição vítrea e grau de cristalinidade;
- Caracterizar as membranas utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para análise dos diâmetros de poros e da distribuição do tamanho de poro;
- Desenvolvimento de um modelo numérico computacional para a predição dos valores de difusividade e solubilidade.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. L.; RAMLI, W. K. W.; FERNANDO, W. J. N.; DAUD, W. R. W.. Effect of ethanol concentration in water coagulation bath on pore geometry of PVDF membrane for membrane gas absorption application in CO₂ removal. **Separation and Purification Technology**, n. 88. p. 11-18, 2012.
- AHN, J.; CHUNG, W.J.; PINNAU, I.; GUIVER, M. D.. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, n. 314, p. 123-133, 2008.
- AROON, M. A.; ISMAIL, A. F.; MONTAZER-RAHMATI, M. M.; MATSUURA, T.. Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. **Separation and Purification Technology**, n. 72, p. 194-202, 2010.
- BAKER, R.W. Future directions of membrane gas-separation technology. **Membrane Technology**. p. 5-10. 2002.
- BAKER, R.W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n.7, p. 2109-2121, 2008.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, Rio de Janeiro. **Resultados Preliminares Ano Base 2011**. Rio de Janeiro: Grupojam Comunicação e Marketing Ltda., 2012.
- BANDYOPADHYAY, P.; BERA, D.; BANERJEE, S. Synthesis, characterization and gas transport properties of semifluorinated new aromatic polyamides. **Separation and Purification Technology**, 104, 138–149. 2013.
- BASILE, A; NUNES, S.. **Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications**. edn. 25. Woodhead Publishing Limited. Reino Unido. p. 718 – 745. 2011.
- BASU, S.; KHAN, A. L.; ODENA, A. C.; LIU, C.; VANKELECOM, I. F. J.. Membrane-based technologies for biogas separations. **Chemical Society Reviews**. 39. 750-768. 2010a.
- BASU, S.; CANO-ODENA, A.; VANKELECOM, I. F. J.. Asymmetric membrane based on matrimid and polysulphone blends for enhanced permeance and stability in binary gas (CO₂/CH₄) mixture separations. **Separation and Purification Technology**. 75. 15-21. 2010b.
- CAR, A.; STROPNIK, C.; YAVE, W.; PEINEMANN, K.. Pebax® / polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: Performance with mixed gases. **Separation and Purification Technology**. 62. 110-117. 2008.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K.. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. **Journal of Membrane Science**. 309. P. 209-221. 2008a.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K.. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. **Journal of Membrane Science**. 315. P. 36-47. 2008b.

CHEN, S. H.; LIOU, R. M.; LAI, J. Y.; LAI, C. L.. Effect of the polarity of additional solvent on membrane formation in polysulfone/ N-methyl-2-pyrrolidone/water ternary system. **European Polymer Journal**. 43. 3997-4007. 2007.

CHEN, Y.; LIU, Q. L.; ZHU, A. M.; ZHANG, Q. G.; WU, J. Y. Molecular simulation of CO₂/CH₄ permeabilities in polyamide-imide isomers. **Journal of Membrane Science**, 348, 204-212. 2012.

CHERUBINI, C.C..Preparação e Caracterização de membranas poliméricas de Poli(Fluoreto de Vinilideno) para uso na separação de gases. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de Caxias do Sul. 2012.

CHOI, S.; TASELLI, F.; JANSEN, J. C.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E.. Effect of the preparation conditions on the formation of asymmetric poly(vinylidene fluoride) hollow fibre membranes with a dense skin. **European Polymer Journal**. 46. 1713-1725. 2010

CONESA, A.; GUMI, T.; PALET, C.. Membrane thickness and preparation temperature as key parameters for controlling the macrovoid structure of chiral activated membranes (CAM). **Journal of Membrane Science**. 287. P. 29-40. 2007.

COPAGAZ. **O que é GLP**. Disponível em: <http://www.copagaz.com.br/representantes/o_que_e_glp.asp>. Acesso em: 05 ago. 2012.

DENG, L.; HÄGG, M.. Techno-economic evaluation of biogas of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. 4. 638-646. 2010.

DONG, G.; LI, H.; CHEN, V. Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal. **Journal of Membrane Science**. 369. 206-220. 2011.

DUARTE, J.; CHERUBINI, C.C.; SANTOS V.; SCHNEIDER, A.; ZENI, M. Poly(vinylidene fluoride) and nylon 66(PA66) membranes applied the process of gas separation. **Procedia Engineering**, 44, 1146-1149. 2012.

FAO - Food and Agriculture. Consolidated management services Nepal-session one. **System Approach to Biogas Technology**. 1996.

FAVRE, Eric; BOUNACEUR, Roda; ROIZARD, Denis. Biogas, membranes and carbon dioxide capture. **Journal of Membrane Science**, Nancy, France, p. 11-14. 07 dez. 2008.

FENG, S.; REN, J.; HUA, K.; LI, H.; REN, X.; DENG, M. Poly(amide-12-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes for carbon dioxide separation. **Separation and Purification Technology**, 116, 25–34. 2013.

FENG, X.; SHAO, P.; HUANG, R. Y. M.; JIANG, G.; XU, R.. A study of silicone rubber/polysulfone composite membranes: correlating H₂/N₂ and O₂/N₂ permselectivities. **Separation and Purification Technology**. 27. 211-223. 2002.

GHOSAL, K.; CHERN, R. T.; FREEMAN, B. D.; DALY, W.H.; NEGULESCU, I. I. Effect of basic substituents on gas sorption and permeation in polysulfone. **Macromolecules**. 29. 4360. 1996.

GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. **Water Science Technology**. 15, 127. 1983.

HARASIMOWICZ, M. *et al.* Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. **Journal of Hazardous Materials**, Warsaw, Poland, p. 698-702. 30 jul. 2007.

HERNÁNDEZ, S.P. *et al.* Biogas purification for MCFC application. **International Journal of Hydrogen Energy**, Turin, Italy, p. 8112-8118. 10 jan. 2011.

HÖLCK, O.; BÖHNING, M.; HEUCHEL, M.; SIEGERT, M. R.; HOFMANN, D.. Gas sorption isotherms in swelling glassy polymers – Detailed atomistic simulations. **Journal of membrane science**. 428. 523-532. 2013.

HU, C.; CHANG, C.; RUAAN, R.; LAI, J.. Effect of free volume and sorption on membrane gas transport. **Journal of Membrane Science**. 226. 51-61. 2003.

IQBAL, M.; MAN, Z.; MUKHTAR, H.; DUTTA, B. K.. Solvent effect on morphology and CO₂/CH₄ separation performance of asymmetric polycarbonate membranes. **Journal of Membrane Science**. 318. 167-175. 2008.

ISMAIL, A. F.; DUNKIN, I. R.; GALLIVAN, S. L.; SHILTON, S. J.. Production of super selective polysulfone hollow fiber membranes for gas separation. **Polymer**. 40. 6499-6506. 1999.

ISMAIL, A. F.; HASSAN, A. R.. Formation and characterization of asymmetric nanofiltration membrane: Effect of shear rate and polymer concentration. **Journal of Membrane Science**. 270. 57-72. 2006.

ISMAIL, A. F.; LAI, P. Y.. Development of defect-free asymmetric polysulfone membranes for gas separation using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**. 40. 191-207. 2004.

ISMAIL, A. F.; LAI, P. Y. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**. 33. 127-143. 2003.

ISMAIL, A. A.; NG, B. C. RAHMAN, W. A. W. A.. Effects of shear rate and forced convection residence time on asymmetric polysulfone membranes structure and gas separation performance. **Separation and Purification Technology**. 33. 255-272. 2003.

ISMAIL, A. F.; YACOOB, N.. Performance of treated and untreated asymmetric polysulfone hollow fiber membrane in series and cascade module configurations for CO₂/CH₄ gas separation system. **Journal of Membrane Science**. 275. 151-165. 2006.

JULIAN, H.; WENTEN, I.G. Polysulfone membranes for CO₂/CH₄ separation: State of the art. **IOSR Journal of Engineering**. Vol2, pp 484-495. 2012.

KANEHASHI, S.; *et al.* Effects of carbon dioxide induced plasticization on the gas transport properties of glassy polyimide membranes. **Journal of Membrane Science**. 298. 147-155. 2007.

KÁRÁSZOVÁ, Magda *et al.* A water-swollen thin film composite membrane for effective upgrading of raw biogas by methane. **Separation and Purification Technology**, Suchdol, Czech Republic, p. 212-216. 16 jan. 2012.

KAST, W.; HOHENTHANNER, C. R.. Mass transfer within the gas-phase of porous media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. 43. 807-823. 2000.

KHOLODOVYCH, V.; WELSH, W.; MARK, J. E.. **Densities of Amorphous and Crystalline Polymers Physical Properties of Polymers Handbook**. Springer New York. P.611-617. 2007.

KIM, S.; CHEN, L.; JOHNSON, J. K.; MARAND, E.. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment. **Journal of Membrane Science**. 294. 147-158. 2007.

KIM, S.; MARAND, E.. High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix. **Microporous and Mesoporous Materials**. 114. 129-136. 2008.

KRICH, K.; AUGENSTEIN, A.; BATMALE, J.; BENEMANN, J.; RUTLEDGE, B.; SALOUR, D. **Upgrading Dairy Biogas to Biomethane and Other Fuels**. In: Andrews K., Editor. Biomethane from Dairy Waste - A Sourcebook for the Use of Renewable Natural Gas in California. California: Clear Concepts. p. 47-69, 2005.

KUSWORO, T.D.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A.; MATSUURA, T.. Dependence of membrane morphology and performance on preparation conditions: The shear rate effect in membrane casting. **Separation and Purification Technology**. 61. 249-257. 2008.

LIN, H.; FREEMAN, B. D.. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide). **Journal of Membrane Science**. 239. 105-117. 2004.

LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y. ABED, M. R. M.; LI, K.. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**. 375. 1-27. 2011.

MAKARUK, A.; MILTNER, M.; HARASEK, M.. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. **Separation and Purification Technology**, Vienna, Austria, p. 83-92. 2010.

MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A. F.. Effect of additives on the structure and performance of polysulfone hollow fiber membranes for CO₂ absorption. **Journal of Membrane Sciences**. 348. 260-267. 2010.

MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T.. Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ adsorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor. **Journal of Membrane Science**. 353. 192-200. 2010.

MARKOS. **Água um olhar integrado**. 2011. Disponível em:<www.c2o.pro.br/vis_int_agua/x905.html>. Acesso em 30/06/2012.

McHATTIE, J. S.; KOROS, W. J.; PAUL, D. R.. Gas transport properties of polysulphones. 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings. **Polymer**. 32. 840. 1991.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2 ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA. 1996.

NALAWADE, S. P.; PICCHIONI, F.; MARSMAN, J.H.; JANSSEN, L. P. B. M.. The FT-IR studies of the interactions of CO₂ and polymers having different chain groups. **Journal of Supercritical Fluids**. 36. 236-244. 2006a.

NALAWADE, S. P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M.. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: processing aspects and applications. **Progress in Polymer Science**. 31. 19-43. 2006b.

OSORIO, F.; TORRES, J.C.. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy**, Granada, Spain, p. 2164-2171. 22 fev. 2009.

PABBY, A. K.; SASTRE, A. M.; RIZVI, S. S. H.. **Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, and Biotechnological Applications**, 1st Edition. CRC Press. USA. 2009.

PANDEY, P., CHAUAN, R.S. Membranes for gas separation. **Progress In Polymer Science**. 26, 853-893. 2001.

PESEK, S. C.; KOROS, W. J.. Aqueous quenched asymmetric polysulfone hollow fibers prepared by dry/wet phase separation. **Journal of Membrane Science**. 88. 1-19. 1994.

POOLE, C. F.; COOKE, M.; WILSON, I. D. **Encyclopedia of Separation Science**. Ten-Volume Set. Academic Press. 4927 pages. 2000.

QIN, J.; CHUNG, T.. Development of high-performance polysulfone/poly(4-vinylpyridine) composite hollow fibers for CO₂/CH₄ separation. **Desalination**. 192. 112-116. 2006.

RAFIQ, S.; MAN, Z.; MAULUD, A.; MUHAMMAD, N.; MAITRA, S.. Effect of varying solvents compositions on morphology and gas permeation properties on membranes blends for CO₂ separation from natural gas. **Journal of Membrane Science**. 378. 444-452. 2011.

RAFIQ, S. *et al.* Separation of CO₂ from CH₄ using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes. **Separation and Purification Technology**, Petronas, Malaysia, p. 162-172. 23 fev. 2012.

REN, X.; REN, J.; DENG, M. Poly(amide-6-b-ethylene oxide) membranes for sour gas separation. **Separation and Purification Technology**, 89, 1-8. 2012a.

REN, X.; REN, J.; LI, H.; FENG, S.; DENG, M. Poly (amide-6-b-ethylene oxide) multilayer composite membrane for carbon dioxide separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 8, 111-120. 2012b.

ROBESON, L.M.. Polymer membranes for gas separation. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. 4. 549-552. 1999.

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

ROBESON, L. M.; SMITH, Z. P.; FREEMAN, B. D.; PAUL, D. R.; Contributions of diffusion and solubility selectivity to the upper bound analysis for glassy gas separation membranes. **Journal of Membrane Science**. 453. 71-83. 2014.

RUFFORD, T.E.; SMART, S.; WATSON, G.C.Y.; GRAHAM, B.F.; BOXALL, J.; COSTA, J.C. D.; MAY, E.F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. Pg 123-154, 94-95. 2012.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass & Bioenergy**. Kortrijk, Belgique, n., p. 1633-1645. 2011.

SASSE L. **Biogas Plants**. Eschbom, Germany: GTZ publication, <http://www.bordanet.org/modules/wfdownloads/.php?cid=5&lid=58>. 1988.

SCHOLES, C. A.; CHEN, G. Q.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E.. Plasticization of ultra-thin polysulfone membranes by carbon dioxide. **Journal of Membrane Science**. 346. 208-214. 2010.

SCHOLES, C.A.; KENTISH, S.E.; STEVENS, G.W. Carbon Dioxide Separation Through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, p. 52-66, 2008.

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

SCOTT, Keith. **Handbook of Industrial Membranes**. Oxford, Uk: Elsevier Science Publishers Ltd., 1995.

SHAO, Pinghai *et al.* Design and economics of a hybrid membrane–temperature swing adsorption process for upgrading biogas. **Journal of Membrane Science**, Ottawa, Canada, p. 17-28. 21 fev. 2012.

SHARPE, I. D.; ISMAIL, A. F.; SHILTON, S. J.. A study of extrusion shear and forced convection residence time in the spinning of polysulfone hollow fiber membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**. 17. 101-109. 1999.

SHI, L.; WANG,R.; CAO, Y.; LIANG, D. T.; TAY, J. H.. Effect of additives on the fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**. 315. 195-204. 2008.

SIGMA ALDRICH. **Catálogo de Produtos**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m6762?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 18/04/2014.

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

SOLVAY. **Technical bulletin**. Version 2.0. Solution processing guide for polymer membranes. Solvay Advanced Polymers. 2011.

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

SRIDHAR, S.; SURYAMURALI, R.; SMITHA, B.; AMINABHAVI, T. M.. Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. 297. 267-274. 2007.

STARR, Katherine *et al.* Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. **Waste Management**, Barcelona, Spain, p. 991-999. 12 dez. 2011.

STERN, A. S., Polymers for gas separation: The next decade. **Journal of Membrane Science**, 94, 1-65. 1994.

SWEED, M.A.. Free volume properties of semi-crystalline polymers. **PhD Thesis**. Department of Chemistry and Polymer Science. University of Stellenbosch. Stellenbosch. South Africa. 2011.

TAO, M. M.; LIU, F.; MA, B. R.; XUE, L. X.. Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion. **Desalination**. 316. 137-145. 2013.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, n.35, p. 4531-4535, 2010.

WANG, D. L.; TEO, W. K.; LI, K. Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes. **Journal of Membrane Science**. 204. 247-256. 2002.

WANG, J.; KAMIYA, Y.. Concurrent measurements of sorption and dilation isotherms and diffusivity for polysulfone membrane / carbon dioxide system. **Journal of Membrane Science**. 98. 69-76. 1995.

WANG, R., CHAN, S.S., LIU, Y., CHUNG, T. S. Gas transport properties of Poly(1,5-naphthalene-2,2'-bis(3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense membranes, **Journal of Membrane Science**, 199, 191-202. 2002.

YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. **Materials Science of membranes for gas and Vapor Separation**. 1st edition. John Wiley & Sons Ltd. England. 2006.

YEO, Z. Y.; CHEW, T. L.; ZHU, P. W.; MOHAMED, A. R.; CHAI, S.. Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. **Journal of Natural Gas Chemistry**. 21. 282-298. 2012.

ZHANG, Z.; AN, Q.; JI, Y.; QIAN, J.; GAO, C.. Effect of zero shear viscosity of the casting solution on the morphology and permeability of polysulfone membrane prepared via the phase-inversion process. **Desalination**. 260. 43-50. 2010.

ZHENG, Q.; WANG, P.; YANG, Y.. Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process. **Journal of Membrane Science**. 279. p.230. 2006.