

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**E ENGENHARIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO COM**  
**CARBONATO DE CÁLCIO NANOMÉTRICO E PÓ DE OSTRAS**  
**OBTIDAS POR INVERSÃO DE FASES VISANDO A SEPARAÇÃO DE**  
**GASES**

**Anelise Trentini**

Caxias do Sul, 2020

**Anelise Trentini**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO COM  
CARBONATO DE CÁLCIO NANOMÉTRICO E PÓ DE OSTRAS  
OBTIDAS POR INVERSÃO DE FASES VISANDO A SEPARAÇÃO DE  
GASES**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada pela Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos

Caxias do Sul, 2020

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

T795d Trentini, Anelise

Desenvolvimento de membranas de poliuretano com carbonato de cálcio nanométrico e pó de ostras obtidas por inversão de fases visando a separação de gases [recurso eletrônico] / Anelise Trentini. – 2020.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2020.

Orientação: Venina dos Santos.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Membranas (Tecnologia). 2. Gases - Separação. 3. Separação (Tecnologia). I. Santos, Venina dos, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 621.928

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Paula Fernanda Fedatto Leal - CRB 10/2291

**Anelise Trentini**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO COM  
CARBONATO DE CÁLCIO NANOMÉTRICO E PÓ DE OSTRAS  
OBTIDAS POR INVERSÃO DE FASES VISANDO A SEPARAÇÃO DE  
GASES**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada pela Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM 19 DE NOVEMBRO DE 2020.**

Orientador: Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos

Banca Examinadora:

Dr. Alan Ambrosi

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso

Universidade de Caxias do Sul - UCS

Dr<sup>a</sup>. Rosmary Nichele Brandalise

Universidade de Caxias do Sul - UCS

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me guiado e me dado forças durante a execução deste trabalho.

Aos meus pais e irmão por acreditarem em minhas escolhas, por toda ajuda, apoio e força que me deram para continuar.

Aos meus amigos, por me darem força, e acreditarem em mim.

A Prof<sup>ª</sup> Venina dos Santos pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

A técnica Jocelei Duarte pelo auxílio, pela ajuda e pela troca de conhecimento.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, pelo conhecimento compartilhado e contribuição na realização desse trabalho.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem avaliar este trabalho, e contribuírem com seus conhecimentos.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
3.1	BIOGÁS .....	17
3.2	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) .....	18
3.3	PREPARO DE MEMBRANAS POR INVERSÃO DE FASES .....	20
3.4	MECANISMOS DE TRANSPORTE .....	21
<b>3.4.1</b>	<b>Modelo sorção-difusão.....</b>	<b>23</b>
3.5	SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS .....	27
3.6	POLIURETANO .....	29
3.7	CARBONATO DE CÁLCIO .....	31
3.8	PÓ DE OSTRAS .....	33
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
4.1	MATERIAIS.....	34
4.2	MÉTODOS .....	34
<b>4.2.1</b>	<b>Preparação das membranas .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização da matéria-prima e das membranas .....</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
5.1	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	39
5.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	42
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	47
5.4	PERMEABILIDADE DA MEMBRANA .....	50
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>59</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERÊNCIAS BILIOGRÁFICAS .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação dos PSM quanto à força motriz. ....	22
<b>Tabela 2.</b> Condições de preparação das membranas preparadas por EV. ....	36
<b>Tabela 3.</b> Condições de preparação das membranas preparadas por IP. ....	36
<b>Tabela 4.</b> Principais bandas de absorção características dos espectros dos poliuretanos. ....	42
<b>Tabela 5.</b> Temperatura de fusão e temperatura de cristalização das amostras. ....	46
<b>Tabela 6.</b> Seletividade dos gases CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ( $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ ), para as membranas obtidas por imersão-precipitação. ....	54
<b>Tabela 7.</b> Seletividade dos gases CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ( $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ ), para as membranas obtidas por evaporação do solvente. ....	54

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática de um processo de separação por membranas (AMBROSI, 2012). .....	18
<b>Figura 2.</b> Transporte em membranas porosas e densas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). .....	19
<b>Figura 3.</b> Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). .....	20
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da técnica de imersão-precipitação: ( $J_S$ ) fluxo de solvente e ( $J_{NS}$ ) fluxo de não-solvente (adaptado de MULDER, 1996). .....	21
<b>Figura 5.</b> Mecanismos de transporte de gases (adaptado de BAKER, 2004). .....	22
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). .....	24
<b>Figura 7.</b> Reação geral de obtenção do poliuretano (GRACIOLI, 2016). .....	29
<b>Figura 8.</b> Fluxograma esquemático da preparação das membranas de PU com pó de ostras e $CaCO_3$ pelas técnicas de EV e IP. ....	35
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática do sistema de permeação de gases. ....	38
<b>Figura 10.</b> FTIR das amostras puras de PU, pó de ostras e $CaCO_3$ . .....	39
<b>Figura 11.</b> FTIR das membranas de PU puro, PU com pó de ostras [0,05% e 0,10% (m/m)] e PU com $CaCO_3$ [0,05% e 0,10% (m/m)] preparadas por EV. ....	40
<b>Figura 12.</b> FTIR das membranas de PU puro, PU com pó de ostras [0,05% e 0,10% (m/m)] e PU com $CaCO_3$ [0,05% e 0,10% (m/m)] preparadas por IP. ....	40
<b>Figura 13.</b> Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por EV obtido na primeira corrida de aquecimento. ....	43
<b>Figura 14.</b> Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por EV obtido na segunda corrida de aquecimento. ....	43
<b>Figura 15.</b> Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por EV (resfriamento). ....	44
<b>Figura 16.</b> Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por IP obtido na primeira corrida de aquecimento. ....	44
<b>Figura 17.</b> Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por IP obtido na segunda corrida de aquecimento. ....	45
<b>Figura 18.</b> Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por IP (resfriamento). ....	45
<b>Figura 19.</b> Micrografias da superfície com aumento de 2000x e da seção transversal com aumento de 5000x para as membranas obtidas por EV: (a) e (b) PU puro; (c) e (d) PU contendo $CaCO_3$ e (e) e (f) PU com pó de ostras. ....	48
<b>Figura 20.</b> Micrografias da superfície com aumento de 2000x e da seção transversal com aumento de 5000x para as membranas obtidas por IP: (a) e (b) PU puro; (c) e (d) PU contendo $CaCO_3$ e (e) e (f) PU com pó de ostras. ....	49
<b>Figura 21.</b> Permeabilidade dos gases $CH_4$ e $CO_2$ para as membranas preparadas pela técnica de EV: (a) e (b) PU puro, (c) e (d) PU contendo $CaCO_3$ , e (e) e (f) de PU contendo pó de ostras. ....	51
<b>Figura 22.</b> Permeabilidade dos gases $CH_4$ e $CO_2$ para as membranas preparadas pela técnica de IP: (a) e (b) PU puro, (c) e (d) PU contendo $CaCO_3$ , e (e) e (f) PU contendo pó de ostras. ....	52

**Figura 23.** Permeabilidade em Barrer para as membranas testadas com as misturas dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nas concentrações de 70 e 30% e 60 e 40%, respectivamente. (a) membranas PU-5EV, PU-10EV e CC10-10EV testadas com a mistura na concentração de 70 e 30%, (b) membranas PU-5EV, PU-10EV e CC10-10EV testadas com a mistura na concentração de 60 e 40%, (c) membranas CC5-10IP, PO10-5IP e PO5-5IP testadas com a mistura na concentração de 70 e 30% e (d) membranas CC5-10IP, PO10-5IP e PO5-5IP testadas com a mistura na concentração de 60 e 40%. .....55

**Figura 24.** Quantidade de gás e seletividade dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> após o processo de permeação para a mistura dos gases de 60 e 40%, respectivamente, para as membranas (a) CC5-10IP, (b) PO10-5IP, (c) PO5-5IP, (d) PU-5EV, (e) PU-10EV e (f) CC10-10EV. ....56

**Figura 25.** Quantidade de gás e seletividade dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> após o processo de permeação para a mistura dos gases de 70 e 30%, respectivamente, para as membranas (a) CC5-10IP, (b) PO10-5IP, (c) PO5-5IP, (d) PU-5EV, (e) PU-10EV e (f) CC10-10EV. ....57

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Área da membrana (cm <sup>2</sup> )
CaO	Cal
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CFCs	Clorofluorcarbonos
CHCl <sub>3</sub>	Clorofórmio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
D	Coefficiente de difusão do gás no polímero (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
e	Espessura da membrana (cm)
ED	Eletrodialise
EV	Evaporação do solvente
FTIR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
GEE	Gases de efeito estufa
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GN	Gás natural
GNV	Gás natural veicular
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
He	Hélio
IP	Imersão-precipitação
J <sub>i</sub>	Fluxo do componente “i” (cm <sup>3</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
J <sub>NS</sub>	Fluxo de não-solvente
J <sub>S</sub>	Fluxo de solvente
l	Espessura da membrana (cm)
LAMEM	Laboratório de Membranas e Materiais
LATAM	Laboratório de Tecnologia Ambiental
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia
LPOL	Laboratório de Polímeros

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NH <sub>3</sub>	Amônia
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
NiO	Óxido de níquel
O <sub>2</sub>	Oxigênio
OI	Osmose inversa
P	Permeabilidade (Barrer)
p <sub>1</sub>	Pressão parcial de “i” no lado de menor pressão (cmHg)
p <sub>2</sub>	Pressão parcial de “i” no lado de maior pressão (cmHg)
P <sub>A</sub>	Permeabilidade do gás A
P <sub>B</sub>	Permeabilidade do gás B
PG	Permeação de gases
PSM	Processos de separação por membranas
PU	Poliuretano
PV	Pervaporação
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
S	Coefficiente de solubilidade (ou sorção) do gás (cm <sup>-3</sup> (CNTP)·cm <sup>-3</sup> ·cmHg <sup>-1</sup> )
t	Tempo (s)
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UF	Ultrafiltração
V	Volume (cm <sup>3</sup> )
x <sub>A</sub>	Concentração molar de A na alimentação
x <sub>B</sub>	Concentração molar de B na alimentação
y <sub>A</sub>	Concentração molar de A no permeado
y <sub>B</sub>	Concentração molar de B no permeado
ΔP	Diferença de pressão na alimentação e na saída do gás (cmHg)
α <sub>A/B</sub>	Seletividade

## RESUMO

As ações humanas ao longo dos anos têm despertado preocupação devido ao seu potencial poluidor, causando o aumento da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera. Para separar esses gases, membranas poliméricas têm sido utilizadas, pois essa tecnologia tem se mostrado promissora e apresenta um menor consumo de energia quando comparada a outros processos de separação. Neste estudo, o efeito de aditivos de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e pó de ostras foi avaliado em membranas poliméricas de poliuretano (PU). As membranas foram preparadas com diferentes concentrações de  $\text{CaCO}_3$  e pó de ostras [0,05 e 0,10% (m/m)] e obtidas pela técnica de inversão de fases com uso de duas técnicas distintas, imersão-precipitação e evaporação do solvente, variando a espessura das membranas em torno de 51  $\mu\text{m}$  de 83,7  $\mu\text{m}$ . As membranas obtidas foram testadas na separação dos gases metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) puros e misturas (40%  $\text{CO}_2$ /60%  $\text{CH}_4$  e 30%  $\text{CO}_2$ /70%  $\text{CH}_4$  - m/m), que são os principais contribuintes para o aumento do efeito estufa. Para caracterizar as membranas foram utilizadas as técnicas de microscopia de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), testes de permeabilidade e seletividade. A permeabilidade e seletividade das misturas dos gases ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) foram quantificadas por cromatografia gasosa (CG). Os resultados de MEV mostraram uma morfologia densa das membranas com um aumento do volume-livre quando adicionados os aditivos na estrutura do PU. De acordo com os resultados de FTIR as membranas obtidas não sofreram mudanças na estrutura do PU. Nas análises de DSC houve alteração da estrutura cristalina do polímero, identificada no evento de fusão e confirmada pela mudança da cristalização no resfriamento. Nos ensaios de permeabilidade e seletividade para os gases puros a membrana CC5-10IP apresentou maior permeabilidade (1407 Barrer para o  $\text{CH}_4$  e 852 Barrer para o  $\text{CO}_2$ ). As membranas PO5-10EV e PO10-5EV apresentaram os melhores resultados de seletividade, quando testadas à pressão de 200, 250 e 300 kPa, não apresentaram fluxo de permeado para o  $\text{CO}_2$ , demonstrando afinidade à passagem do  $\text{CH}_4$ . Para as misturas de gases, a permeabilidade diminuiu com o aumento da pressão aplicada, na mistura de gases com 70% de  $\text{CH}_4$  e 30% de  $\text{CO}_2$ , a permeabilidade da membrana PU-5EV foi de 2044 Barrer em uma pressão aplicada de 200 kPa e decaiu para 1446 Barrer quando aplicada uma pressão de 600 kPa. A membrana CC5-10IP apresentou em 200 kPa uma permeabilidade de 272 Barrer e decaiu para 211 Barrer quando aplicada uma pressão de 600 kPa. De forma geral, as membranas apresentaram maior permeabilidade para o gás  $\text{CH}_4$ , devido uma maior afinidade do gás com a matriz polimérica. A adição de  $\text{CaCO}_3$  e do pó de ostras na composição da membrana polimérica contribuiu para o aumento da permeabilidade dos gases testados, devido ao aumento do volume-livre.

**Palavras-chave:**  $\text{CaCO}_3$ , pó de ostras, membrana de PU, imersão-precipitação, evaporação do solvente, separação de gases.

## ABSTRACT

Human actions over the years have aroused concern due to their polluting potential, causing an increase in the emission of greenhouse gases into the atmosphere. To separate these gases, polymeric membranes have been used, as this technology has shown to be promising and presents a lower energy consumption when compared to other separation processes. In this study, the effect of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and oyster powder additives was evaluated on polymeric polyurethane (PU) membranes. The membranes were prepared with membranes with different concentrations of  $\text{CaCO}_3$  and oyster powder [0.05 and 0.10% (m/m)], and were obtained by the phase inversion technique using two different techniques, immersion-precipitation and solvent evaporation, with membrane thickness ranging from 51  $\mu\text{m}$  to 83.7  $\mu\text{m}$ . The membranes obtained were tested in the separation of pure methane ( $\text{CH}_4$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) gases and mixtures (40%  $\text{CO}_2$ /60%  $\text{CH}_4$  e 30%  $\text{CO}_2$ /70%  $\text{CH}_4$  - m/m), which are the main contributors to the increase in the greenhouse effect. Scanning microscopy (SEM), infrared spectrometry with Fourier transform (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), permeability and selectivity tests were used to characterize the tested membranes. The permeability and selectivity of gas mixtures ( $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ) were quantified by gas chromatography (CG). The SEM results showed a dense membrane morphology with an increase in free volume when adding additives to the PU structure. According to the FTIR results, the membranes obtained did not change the structure of the PU. In the DSC analyzes there was a change in the crystalline structure of the polymer, identified in the melting event and conformed by the change in crystallization in cooling. In the permeability and selectivity tests for pure gases, the CC5-10IP membrane showed greater permeability (1407 Barrer for  $\text{CH}_4$  and 852 Barrer for  $\text{CO}_2$ ). The PO5-10EV and PO10-5EV membranes showed the best selectivity results, when tested at a pressure of 200, 250 and 300 kPa, they did not present a permeate flow for  $\text{CO}_2$ , showing affinity to the passage of  $\text{CH}_4$ . For gas mixtures, the permeability decreased with increasing pressure applied, in the gas mixture with 70%  $\text{CH}_4$  and 30%  $\text{CO}_2$ , the PU-5EV membrane permeability was 2044 Barrer at an applied pressure of 200 kPa and it dropped to 1446 Barrer when a pressure of 600 kPa was applied. The CC5-10IP membrane showed a permeability of 272 Barrer at 200 kPa and dropped to 211 Barrer when a pressure of 600 kPa was applied. In general, the membranes showed greater permeability for  $\text{CH}_4$  gas, due to a greater affinity of the gas with the polymeric matrix. The addition of  $\text{CaCO}_3$  and oyster powder to the composition of the polymeric membrane contributes to the increased permeability of the gases tested, due to the increase in free volume.

**Keywords:**  $\text{CaCO}_3$ , oyster powder, PU membrane, immersion-precipitation, solvent evaporation, gas separation.

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento das atividades humanas tem causado o aumento da poluição atmosférica por diversas fontes poluidoras. Esse tipo de contaminação intensifica o efeito estufa devido a emissão de gases como o metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e clorofluorcarbonos (CFCs). A redução na emissão dos gases de efeito estufa é de grande interesse como forma de evitar as mudanças climáticas. Assim, o uso de uma tecnologia eficaz de separação de gases para o seu reaproveitamento proporciona diversos benefícios como o controle de emissões nas fontes poluidoras em concordância com as leis ambientais, aumento da sustentabilidade e além de agregar valor destes componentes para diversas aplicações (LEE; CHOI; LEE, 2015).

A tecnologia de separação por membranas tem proporcionado processos de separação com eficiência e baixo consumo energético, sendo reconhecida como uma das mais promissoras tecnologias do final do século 20 até meados do século 21 (ZHANG et al., 2019; MOLKI et al., 2018). As membranas de separação de gases se apresentam como uma alternativa propícia para a separação de gases com diferentes tamanhos moleculares e graus de polaridade que possuem propriedades específicas (KARIMI; HASSANAJILI, 2017).

A variedade de estruturas químicas e propriedades dos polímeros torna possível criar diferentes membranas para diversas aplicações, como na separação de gases (KARIMI; HASSANAJILI, 2017). Nos últimos anos, o uso de membranas poliméricas como acetato de celulose, poliestireno, polissulfona, poliamida, poliimida e poliuretano, tem recebido considerável atenção devido à facilidade de fabricação e ao alto desempenho na separação de gases (AMEDI; AGHAJANI, 2016). Recentes pesquisas indicam que as membranas de poliuretano (PU) são ótimas candidatas às membranas de separação de gases devido às suas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e alta eficiência de separação de gases (SODEIFIAN et al., 2019; NOROUZBAHARI; GHARIBI, 2020).

Para melhorar o desempenho das membranas poliméricas na separação de gases é possível a inserção de materiais inorgânicos na matriz polimérica. Como exemplos de materiais inorgânicos usados podemos citar a prata (POLLO et al., 2012; REZENDE; BORGES; HABERT, 2015), óxido de silício (HASEBE, et al., 2017; ZORNOZA; TÉLLEZ; CORONAS, 2011), óxido de titânio (INGOLE et al., 2017; AHMADIZADEGAN et al., 2019), óxido de zinco (AMIRKHANI; HARAMI; ASGHARI, 2020; ESMAIELZADEH; AHMADIZADEGAN, 2018) e carbonato de cálcio (FOSI-KOFAL et al., 2016). Os efeitos

desses materiais nas propriedades de permeação de gases das membranas poliméricas dependem de sua fração em massa, tamanho e forma, bem como de sua interação com o polímero. Nanopartículas têm maior área superficial do que partículas em escala micrométrica, o que intensifica a interação com o meio devido a maior área de contato. Todavia, sua dispersão na matriz polimérica é difícil, principalmente em altas concentrações, devido à aglomeração desses materiais. Uma das principais vantagens da utilização desses aditivos é a criação de volumes livres em sua interface com polímeros que podem ser adequados para o transporte seletivo de gases (KARIMI; HASSANAJILI, 2017).

O carbonato de cálcio está disponível em todos os continentes e seu uso na indústria de polímeros é muito maior do que qualquer outro aditivo. Fontes importantes de carbonato de cálcio incluem calcário, giz e mármore; porém este pode ser facilmente encontrado em cascas de ovos, ostras e mexilhões (HAMESTER, 2010; PRITCHARD, 2005). Mais de 95% da casca de mariscos é constituída de carbonato de cálcio, quando estas cascas são destinadas de forma inadequada agridem o meio ambiente e prejudicam a saúde da população, além de um desperdício de matéria-prima. As razões para a popularidade do uso do carbonato de cálcio em polímeros são sua fácil disponibilidade e baixo custo, juntamente com sua forma de partícula favorável que não aumenta excessivamente a viscosidade do polímero, nem diminui em demasia a força e a resistência ao impacto (HAMESTER, 2010).

Neste trabalho foi utilizado carbonato de cálcio proveniente de conchas de ostras (pó de ostras) e carbonato de cálcio nanométrico comercial (NPCC-PD 40 a 80 nm), para incorporação em membranas de poliuretano (PU) preparadas pela técnica de inversão de fases (método de imersão-precipitação e evaporação do solvente), com o objetivo de avaliar a permeação dos gases dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver membranas de poliuretano (PU) com diferentes proporções e origem de partículas de carbonato de cálcio, obtidas por inversão de fases, visando à separação de gases.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

Obter e caracterizar as membranas de poliuretano (PU) preparadas por evaporação do solvente e imersão-precipitação nas versões PU puro, com pó de ostras comercial e com carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) nanométrico, visando à separação dos gases dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ );

Avaliar a influência do pó de ostras e do carbonato de cálcio nanométrico na morfologia e na porosidade das membranas preparadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Avaliar as melhores relações de  $\text{CaCO}_3/\text{PU}$  e de pó de ostras/PU em relação as membranas de PU puro na separação de gases;

Avaliar a permeabilidade e seletividade aos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  das membranas  $\text{CaCO}_3/\text{PU}$  e de pó de ostras/PU.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOGÁS

As concentrações de gases de efeito estufa (GEE), tais como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) continuam aumentando e essa tendência pode ser em grande parte atribuída às atividades humanas, principalmente ao uso dos combustíveis fósseis (BISOTO, 2014).

A decomposição anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos depositados em aterros sanitários e em processos industriais de estações de tratamento, entre outras, tem como resultado o biogás. O biogás bruto consiste principalmente em 40-75% de metano ( $\text{CH}_4$ ) e 15-60% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), além de traços de outros componentes, como 5-10% de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 0,005-2% de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), 0-0,02% de siloxanos, <0,6% de hidrocarbonetos halogenados, <1% de amônia ( $\text{NH}_3$ ), 0-1% de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), <0,6% de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e 0-2% nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Os dois principais componentes do biogás são  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , acompanhados por outros componentes, como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ . Esses componentes podem causar problemas como corrosão, toxicidade e redução do valor do poder calorífico, prejudicando a queima e tornando-o menos eficiente (YANG et al., 2014; SCHOLEN et al., 2010; COELHO; MARTINS; ABREU, 2006). Além do  $\text{CO}_2$ , o  $\text{H}_2\text{S}$  pode diminuir o rendimento e vida útil de motores térmicos (COELHO; MARTINS; ABREU, 2006).

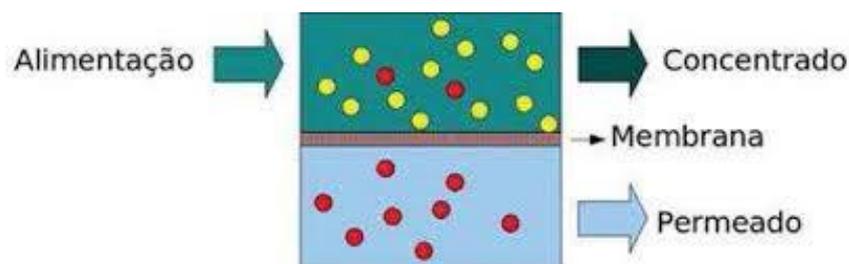
O tratamento do biogás geralmente envolve um processo de limpeza, em que os componentes dos elementos indesejáveis à rede de gás natural são removidos, além da remoção do  $\text{CO}_2$  para ajuste do poder calorífico e da densidade relativa. Após o tratamento, o biogás é denominado como biometano, normalmente contendo 95-97% de  $\text{CH}_4$  e 1-3% de  $\text{CO}_2$  (GUGLIUZZA; BASILE, 2014; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

A fonte energética a partir do biogás se distingue de outras formas de energia por ser um combustível basicamente composto de  $\text{CH}_4$ , com maior eficiência para uso como combustível ideal. Podendo ser utilizado para geração de energia elétrica, térmica e mecânica, além de poder ser utilizado em substituição aos gases de origem mineral como gás liquefeito de petróleo (GLP), gás natural (GN) e gás natural veicular (GNV) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Quando o biogás é utilizado para produção de calor e eletricidade, é necessário apenas a remoção do  $H_2S$  e umidade. Contudo, a maior parte das impurezas devem ser removidas para combustíveis de transporte e aplicações em gasodutos (YANG et al., 2014; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Assim, a purificação do biogás deve ser o primeiro passo para aplicações posteriores deste como fonte de energia (TRENTIN, 2017).

### 3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Membranas são definidas como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; VITAL; SOUSA, 2013). A fração da corrente de alimentação que permeia através da membrana é denominada de permeado e a fração retida de concentrado, Figura 1.

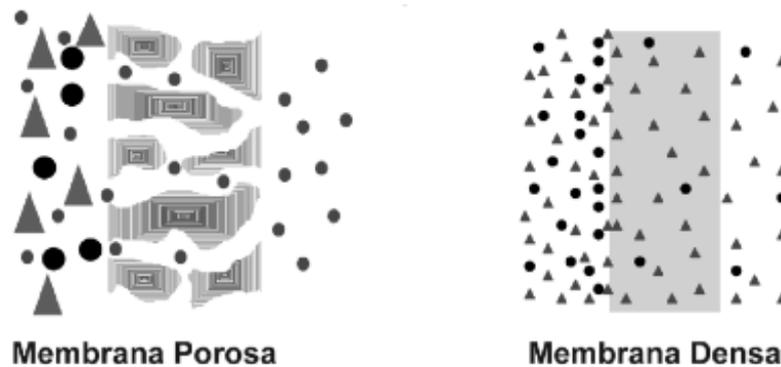


**Figura 1.** Representação esquemática de um processo de separação por membranas (AMBROSI, 2012).

Segundo Mulder (1996), os processos de separação por membranas (PSM) comparados aos processos convencionais de separação apresentam como principais atrativos: o baixo consumo de energia, redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final. Estes processos têm sido utilizados nos mais diversos setores de atividades da indústria e suas principais aplicações são:

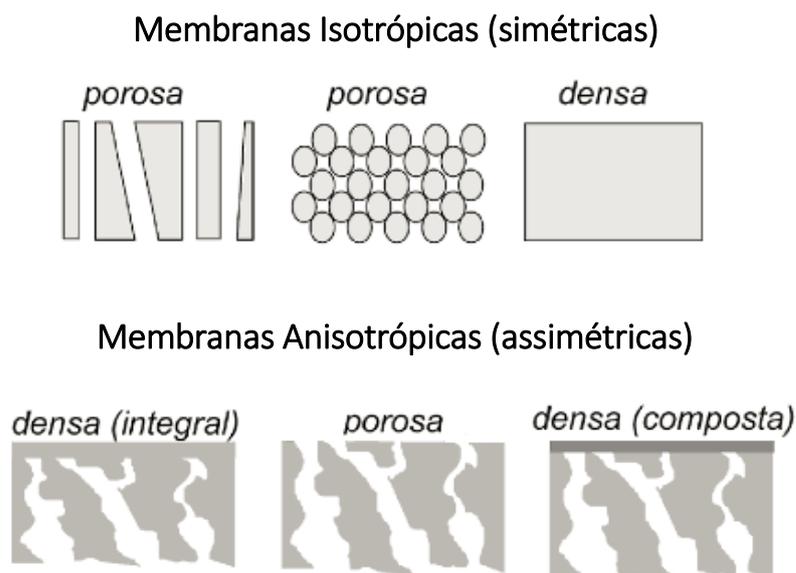
- a) na filtração de partículas de tamanho micrométrico a partir de líquidos e gases (microfiltração – MF);
- b) na remoção de macromoléculas e colóides a partir de líquidos (ultrafiltração – UF);
- c) na separação de misturas de líquidos miscíveis (pervaporação – PV);
- d) na separação de misturas de gases (permeação de gases – PG);
- e) no transporte seletivo de espécies iônicas (eletrodialise – ED);
- f) na remoção completa de todo material suspenso e dissolvido a partir da água ou outros solventes (osmose inversa – OI).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias, por isso elas podem ser classificadas como densas e porosas. Elas são denominadas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que compõe a membrana. E são denominadas porosas quando o transporte dos permeantes ocorre em fase fluida contínua, preenchendo os poros da membrana, Figura 2 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).



**Figura 2.** Transporte em membranas porosas e densas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas densas podem ser classificadas como membranas densas integrais ou densas compostas. Membranas densas integrais são aquelas que possuem apenas um tipo de material em sua composição, e as densas compostas possuem dois ou mais tipos de materiais diferentes em sua composição. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), sendo assim, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A Figura 3 apresenta a morfologia dos diferentes tipos de membranas.



**Figura 3.** Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

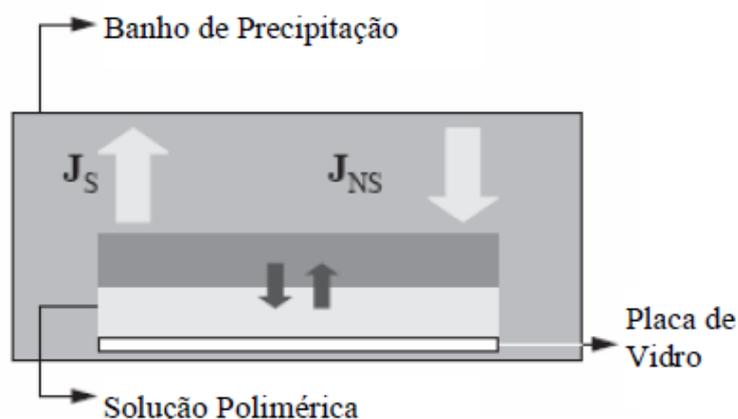
Geralmente são empregados dois tipos de parâmetros para se caracterizar membranas: os de natureza morfológica e os relacionados à suas propriedades de transporte. Em membranas porosas, as características como a distribuição de tamanho de poros, a porosidade superficial e a espessura são consideradas como parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas do polímero utilizado, a espessura do filme polimérico e as características das espécies a serem separadas, são parâmetros proeminentes, assim como, as características do suporte no caso de membranas compostas. As propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a capacidade seletiva, são utilizadas como parâmetros característicos do processo, independente do tipo de membrana (MULDER, 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

### 3.3 PREPARO DE MEMBRANAS POR INVERSÃO DE FASES

A maioria das membranas poliméricas são obtidas usando a técnica de inversão de fases, que consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e, por fim, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A evaporação do solvente e a imersão-precipitação são dois importantes processos de inversão de fases. Na evaporação do solvente, o filme polimérico é exposto a uma atmosfera

inerte com temperatura e umidade controladas e o solvente é gradativamente evaporado enquanto o não-solvente (vapor d'água por exemplo) presente no meio, penetra no filme polimérico até que ocorra a precipitação do polímero, originando a estrutura da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Na técnica de imersão-precipitação o filme polimérico é imerso em um banho de coagulação composto de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Neste banho, ocorre a difusão do solvente do filme polimérico para o banho de coagulação, e do não-solvente do banho para o filme polimérico (Figura 4), até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana (MULDER, 1996; WANG et al., 2008; HOLDA; VANKELECOM, 2015).



**Figura 4.** Representação esquemática da técnica de imersão-precipitação: ( $J_S$ ) fluxo de solvente e ( $J_{NS}$ ) fluxo de não-solvente (adaptado de MULDER, 1996).

A força motriz usada para a transferência de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica é a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução. Portanto, além da termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração o mecanismo de transferência de massa na formação da membrana (MULDER, 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

### 3.4 MECANISMOS DE TRANSPORTE

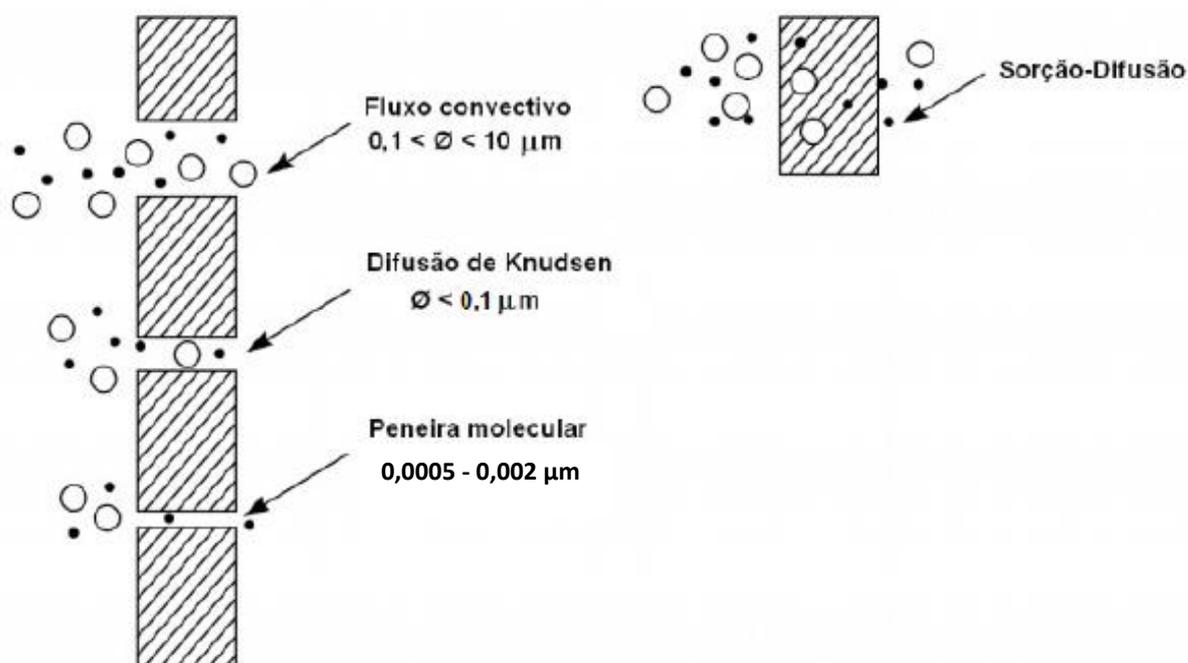
O transporte de uma espécie química através de uma membrana ocorre devido à existência de uma força motriz que pode ser um gradiente de potencial químico. Os PSM utilizam como força motriz o gradiente de pressão, de concentração ou elétrico, como apresentado na Tabela 1. O desempenho do processo depende da permeabilidade, que determina

o fluxo de um componente específico através da membrana, e da seletividade, que é a preferência da membrana em permitir a passagem de um componente em relação a outro (SCHOLLES; KENTISH; STEVENS, 2008).

**Tabela 1.** Classificação dos PSM quanto à força motriz (adaptado de SCOTT, 1995).

Processos	Força Motriz	Tamanho de poro	Aplicações
Microfiltração	Pressão (0,1 - 2 bar)	0,1 – 10 $\mu\text{m}$	Esterilização, clarificação
Ultrafiltração	Pressão (1 - 7 bar)	1 – 100 nm	Concentração de macromoléculas
Nanofiltração	Pressão (5 - 20 bar)	2 nm	Separação de compostos orgânicos e sais
Osmose Inversa	Pressão (10 - 100 bar)	< 2 nm	Dessalinização de águas
Eletrodialise	Potencial elétrico	Não porosa	Separação de íons
Permeação de gases	Pressão ou gradiente de concentração	< 1 $\mu\text{m}$	Separação de misturas de gases
Pervaporação	Pressão de vapor	Não porosa	Separação de misturas de líquidos voláteis

Nos PSM, o transporte das espécies químicas pode ocorrer de acordo com os seguintes mecanismos: fluxo convectivo, difusão de Knudsen, peneira molecular e sorção-difusão. Estes mecanismos são apresentados na Figura 5.



**Figura 5.** Mecanismos de transporte de gases (adaptado de BAKER, 2004).

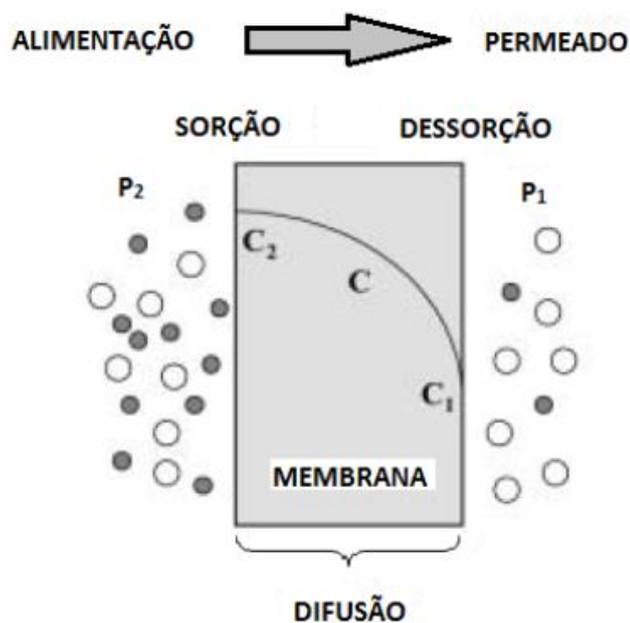
Em membranas porosas, se o tamanho de poro for entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$  o transporte ocorre de forma convectiva, se os poros forem menores que 0,1  $\mu\text{m}$  tem-se a difusão de Knudsen, e se os poros forem da ordem de 0,0005 a 0,002  $\mu\text{m}$ , o sistema atua como uma peneira molecular.

Para membranas densas, o modelo sorção-difusão é o mais amplamente utilizado para explicar a permeação dos componentes através da membrana. Este modelo assume que a espécie permeante no lado de alta pressão da membrana se dissolve no polímero e difunde, tendo o gradiente de concentração como força motriz, para o lado de menor pressão parcial, onde é desorvida. Os permeantes são separados por causa das diferenças das solubilidades dos componentes no material da membrana e as diferenças nas taxas de difusão através da membrana (BAKER, 2004; JAVAID, 2005; SCHOLES; KENTISH; STEVENS, 2008).

Para a separação de gases, as membranas mais utilizadas comercialmente são as membranas densas e as membranas anisotrópicas compostas, uma vez que, em ambos os processos, a separação não ocorre por exclusão de tamanho e sim pelo modelo sorção-difusão (OLIVEIRA, 2012).

### **3.4.1 Modelo sorção-difusão**

No caso de membranas densas, o transporte de gases ocorre de acordo com o mecanismo de sorção-difusão proposto por Graham em 1866, sendo a separação dos permeantes decorrente de dois fatores: a solubilidade (fator termodinâmico) e a mobilidade dos permeantes na matriz polimérica (fator cinético). Neste modelo, o transporte de gases em um filme polimérico ocorre em uma sequência de três etapas: sorção das moléculas do gás na matriz polimérica, difusão através do filme e posterior desorção no lado de menor pressão parcial (PEISINO, 2009; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; JOSHI; ADAK; BUTOLA, 2018). A Figura 6 representa esquematicamente o mecanismo de transporte para membranas densas.



**Figura 6.** Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As duas primeiras etapas, sorção e difusão são determinantes para que o transporte ocorra através da membrana. A etapa de sorção está relacionada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases fluida e polimérica e depende da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico. Nesta etapa, pode ocorrer um fenômeno conhecido como inchamento ou plastificação, que ocorre devido ao aumento de volume da matriz da membrana. Esse fenômeno gera uma reestruturação do polímero devido ao afastamento das suas cadeias, facilitando a difusão dos penetrantes e causando, assim, um aumento do fluxo de permeado. Devido a esse aumento do fluxo de permeado, tem-se a redução da capacidade seletiva da membrana, fazendo com que o fator de separação não possa ser estimado diretamente dos dados de permeação de componentes puros. Além disso, efeitos de acoplamento, isto é, a modificação do fluxo de permeado de um componente da mistura pela permeação de outro componente, também dificulta a previsão com base nos dados dos componentes puros (OLIVEIRA, 2012).

A etapa de difusão é um fenômeno cinético e está relacionado com a mobilidade da espécie permanente na matriz polimérica e a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Esta etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física da membrana, das propriedades físico-químicas da mistura a ser separada e das interações permeante/permeado e permeante/membrana (FENG; HUANG, 1997; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A etapa de desorção não apresenta resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja menor que a pressão de alimentação, permitindo assim a

passagem dos permeantes para o permeado. Assume-se que nas interfaces da membrana a sorção e desorção ocorram de forma rápida em comparação com a taxa de difusão do polímero. A fase gasosa no lado de alta e de baixa pressão está em equilíbrio com a interface do polímero (NUNES; PEINEMANN, 2001).

A combinação da Lei de Henry (solubilidade) e a Lei de Fick (difusão) determinam as equações 1 e 2 (NUNES; PEINEMANN, 2001; GALIZIA et al., 2017; JOSHI; ADAK; BUTOLA, 2018).

$$J_i = \frac{DS(p_2 - p_1)}{l} \quad (1)$$

A qual pode ser simplificada em:

$$J_i = \frac{P(p_2 - p_1)}{l} \quad (2)$$

Sendo:

$J_i$ : fluxo do componente “i” ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ );

D: coeficiente de difusão do gás no polímero ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );

S: coeficiente de solubilidade (ou sorção) do gás ( $\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ );

$p_2$  e  $p_1$ : pressões parciais de “i” entre o lado de maior e menor pressão do módulo de membrana (cmHg);

l: espessura da membrana (cm);

P: permeabilidade (Barrer) sendo:

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

A partir das equações (1) e (2), percebe-se que o mecanismo de sorção-difusão define a permeabilidade como produto do coeficiente de difusão do gás no polímero e da solubilidade do gás (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; GALIZIA et al., 2017; JOSHI; ADAK; BUTOLA, 2018). Assim, tem-se a equação 3:

$$P = D \cdot S \quad (3)$$

Assim, a permeabilidade da membrana é calculada conforme a equação 4:

$$P = \frac{V \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (4)$$

Sendo:

V: volume (cm<sup>3</sup>);

e: espessura da membrana (cm);

t: tempo (s);

A: área da membrana (cm<sup>2</sup>);

$\Delta P$ : diferença de pressão na alimentação e na saída do gás (cmHg).

A eficiência da separação de uma membrana é descrita como a razão entre os componentes no permeado pela razão destes componentes na alimentação, esta eficiência é conhecida como seletividade ( $\alpha_{A/B}$ ) (OLIVEIRA, 2012). A seletividade é condicionada à estrutura molecular do material polimérico que permite a passagem preferencial de determinadas moléculas do gás (GUGLIUZZA; BASILE, 2014). Quando se utilizam gases puros para avaliar a seletividade das membranas, o fator de separação é conhecido como seletividade ideal e pode ser representado como a razão entre a permeabilidade do gás mais permeável e a permeabilidade do gás menos permeável, conforme a equação 5.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (5)$$

Sendo  $P_A$  a permeabilidade do gás A e  $P_B$  a permeabilidade do gás B.

No caso da separação de misturas binárias contendo um gás A e outro B, define-se a seletividade como sendo o aumento da relação entre as concentrações dos componentes, definido pela equação 6.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (6)$$

Sendo  $y_A$  e  $y_B$  as concentrações molares de A e B no permeado e  $x_A$  e  $x_B$  são as concentrações molares de A e B na alimentação.

Para a compreensão da relação entre a estrutura do polímero e as propriedades de transporte de gases, faz-se necessário estudar os fatores que afetam a permeabilidade de um modo geral, considerando a morfologia e os estados de transição do polímero. O coeficiente de difusão ( $D$ ) sempre diminui com o aumento de tamanho da molécula. Esta diminuição normalmente depende da flexibilidade da estrutura principal do polímero, ou seja, quanto mais rígida for essa estrutura polimérica, menor a elasticidade de mobilidade para um determinado par de gases (NUNES; PEINEMANN, 2001). Para a maioria dos polímeros vítreos a seletividade é dominante em relação à mobilidade, sendo assim, esses polímeros são os mais indicados para a separação de gases, por isso, o transporte de moléculas menores é favorecido. No entanto, a solubilidade de gases geralmente aumenta com o tamanho molecular, devido ao aumento das forças intermoleculares entre o gás e o polímero (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

### 3.5 SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS

O primeiro uso de membranas para separação de gases em larga escala foi desenvolvido na década de 1940 nos Estados Unidos, no qual foram utilizadas membranas microporosas como meio permeante para a separação de isótopos de urânio (KAGRAMANOV; FARNOSOVA, 2017). Desde 1980, membranas para separação de gases têm sido empregadas comercialmente. A empresa Monsanto foi a pioneira na fabricação deste tipo de membrana, com o lançamento da membrana Prism para separação de hidrogênio a partir de correntes de gás de purga de plantas contendo amônia (GRAHAM, 1995; BAKER, 2012; ISMAIL; DAVID, 2001; PRATIBHA; CHAUHAN, 2001).

De acordo com Silva (2013), o processo de separação de gases por membranas, consiste basicamente em alimentar a mistura de gases de um lado da membrana a uma pressão elevada pré-determinada, de modo que os gases possam permear através da membrana para o lado de menor pressão (permeado). Os componentes que permeiam de forma mais rápida, se enriquecem do lado permeado, enquanto os componentes mais lentos ficam concentrados no retido. O processo de separação de gases utilizando membranas ocorre pelas diferenças nas permeabilidades das espécies que fluem através da membrana (JAVOID, 2005).

O uso de membranas na separação de gases é considerado um processo simples, de alta eficiência energética, com exigência de equipamentos compactos, quando comparado com as demais técnicas convencionais de separação de gases (CASTEL et al., 2018; KIM et al.,

2014; ZHANG et al., 2013; SCHOLLES et al., 2010). A eficiência do processo de separação de gases por uma determinada membrana vai depender das características da membrana (material, estrutura, espessura), do tipo de módulo da membrana, da configuração do processo, do modo e das condições de operação (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2009).

Os critérios de seleção de uma determinada membrana, para uma dada aplicação são complexos e devem ser estabelecidos de acordo com o objetivo da separação. Deste modo, estão relacionados com a eficiência da separação, isto é, a seletividade e o fluxo de permeado, que por sua vez dependem das características intrínsecas da membrana (estrutura e resistências mecânica, química e térmica) e das condições de operação (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2009).

O estudo das propriedades de transporte dos permeantes nos polímeros permite selecionar o material mais adequado para a separação de misturas gasosas, que levem à melhor relação permeabilidade e seletividade (PEISINO, 2009).

O processo de separação de gases é considerado ideal quando se obtém alto fluxo e seletividade, entretanto, ocorre uma relação inversamente proporcional entre a permeabilidade e a seletividade, isso significa que a seletividade elevada está associada à baixa permeabilidade e vice-versa (SADEGHI et al., 2010; BERNARDO; DRIOLI; GOLEMME, 2009).

As membranas podem ser classificadas conforme o tipo de material que são compostas. Dentre os existentes, os mais comuns são as membranas orgânicas (poliméricas), inorgânicas (cerâmica, vidro, carbono, zeolíticas) e as compósitas que são membranas mistas de material polimérico e inorgânico (MOREIRA, 2008; NATH, 2011; ADEWOLE et al., 2013; DICKHOUT et al., 2017). Para a separação de gases, as membranas poliméricas são mais utilizadas devido às suas propriedades superiores de separação de gases, em comparação com membranas inorgânicas. A alteração das estruturas moleculares, microcristalinas e coloidais dos polímeros, torna possível a produção de materiais poliméricos com diversas propriedades adequadas para aplicações em membrana de separação de gases (KARIMI; KHANBABAEI; SADEGHI, 2017; CHEN et al. 2015). O uso de membranas poliméricas apresenta algumas vantagens como: pouco investimento, baixo custo de manutenção, menor consumo de energia, fácil instalação e comercialização, capacidade de uso sob pressão, flexibilidade e alta pureza do produto (MOLKI et al., 2018).

Os polímeros utilizados em membranas poliméricas podem ser classificados em vítreos ou elastoméricos, essa classificação é baseada na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em relação às condições ambientais. As membranas elastoméricas possuem temperaturas de transição vítrea menores que a temperatura ambiente, enquanto as membranas no estado vítreo possuem temperaturas de transição vítrea superiores à temperatura ambiente. Comercialmente,

para processos industriais de separação de gases utilizam-se membranas poliméricas no estado vítreo devido à sua alta seletividade e propriedades mecânicas superiores (GEORGE et al. 2016).

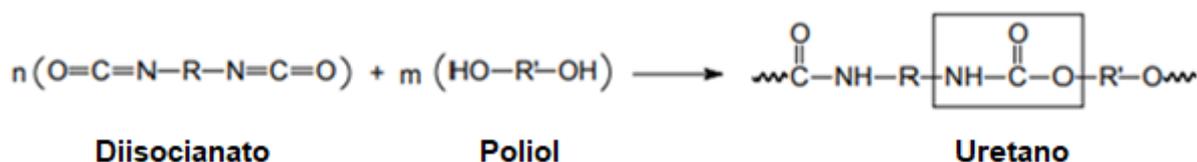
Membranas no estado vítreo possuem uma estrutura rígida enquanto as membranas elastoméricas possuem maior flexibilidade. Logo, membranas elastoméricas apresentam elevada permeabilidade, porém baixa seletividade (GEORGE et al. 2016). A solubilidade domina frequentemente as características de difusão para absorção em polímeros elastoméricos, enquanto que a absorção em polímeros vítreos é controlada pelo tamanho da molécula e pelo coeficiente de difusão (TILAHUN et al., 2017).

Recentemente, vários estudos têm focado em membranas de PU, devido à elevadas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e bom desempenho de separação (MOLKI et al., 2018).

### 3.6 POLIURETANO

Os poliuretanos (PU) são um grupo de copolímeros de blocos, baseados em dois blocos diferentes: segmentos flexíveis (poliol) e segmentos rígidos (grupos ureia e uretano). (MOZAFFARI et al., 2017). O segmento flexível geralmente contém poliéter ou poliéster que possui alta massa molar e forma as regiões permeáveis da membrana de separação de gases. O segmento rígido é a região impermeável de baixa massa molar da membrana que é formada pela extensão de um diisocianato terminal com diol ou diamina (MOLKI et al., 2018; FAKHAR et al., 2019).

Poliuretanos são sintetizados a partir da reação de polimerização por condensação entre um isocianato ( $-N=C=O$ ) com um poliol (OH), ambos com dois ou mais grupos funcionais, formando o grupo uretano, Figura 7 (GRACIOLI, 2016).



**Figura 7.** Reação geral de obtenção do poliuretano (GRACIOLI, 2016).

Poliuretanos geralmente têm uma estrutura separada por microfases devido à incompatibilidade entre os segmentos flexível e rígido. Fatores como os tipos de reagentes, sua

composição inicial, o método de síntese, podem afetar a taxa de permeação de moléculas de gás através de uma membrana de PU. Os estudos das propriedades de transporte de gás das membranas à base de PU mostraram que o comprimento do polioliol, o tipo de segmento flexível, o tipo e a proporção do segmento rígido influenciam as propriedades de permeação das membranas. Além disso, o tipo de extensor de cadeia também desempenha um papel importante nas propriedades de permeação das membranas como resultado da alteração da morfologia, cristalinidade, densidade e transição vítrea das membranas (SADEGHI et al., 2011b; SEMSARZADEH et al., 2007).

Os PU podem ser classificados de duas maneiras, baseado no tipo de diisocianato usado, onde o PU pode ser classificado em duas categorias: i) PU aromático e ii) PU alifático. Os PU alifáticos geralmente oferecem resistência às intempéries, excelente propriedade de adesão e excelente clareza óptica. Por outro lado, os PU aromáticos têm alta resistência e tenacidade, mas a propriedade de resistência às intempéries não é boa quando comparada a dos PU alifáticos (JOSHI; ADAK; BUTOLA, 2018).

As propriedades dos PU podem ser controladas alterando-se a massa molar, a natureza química e o conteúdo dos materiais usados em sua síntese. Por isso, PU pode ser usado para fazer membrana densa para separar diferentes gases com base na sua massa molar e grau de polaridade. Propriedades que fizeram do PU um bom candidato para os PSM de gases. Além disso, muitos pesquisadores tentaram melhorar sua permeabilidade e seletividade por meio de vários procedimentos, como a adição de nanopartículas, mistura com outros polímeros e a alteração do tipo e conteúdo dos materiais usados em sua síntese. O PU apresenta comportamento borrachoso na maioria das temperaturas de operação dos polímeros, e seu tamanho de volume-livre para transporte de gás é fortemente dependente da interação de segmentos flexíveis com os segmentos rígidos ou semicristalinos (KARIMI; KHANBABAEI; SADEGHI, 2017).

Molki et al. (2018), investigaram o efeito da adição de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) nas propriedades de separação de gases das membranas de PU. De acordo com os autores, foi utilizado nanopartículas de NiO para adaptar a estrutura da membrana e examinar a interação entre as nanopartículas e as moléculas de gás. Neste estudo, as membranas de PU com NiO foram preparadas por evaporação do solvente, as permeabilidades dos gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram avaliadas separadamente em diferentes concentrações de nanopartículas de NiO [1, 2,5, 5 e 10% (m/m)], temperaturas e pressões de gás. A permeabilidade do CO<sub>2</sub> aumentou e as do CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> diminuíram com a adição de baixos teores de nanopartículas de NiO. No entanto, a adição de nanopartículas diminuiu a permeabilidade de todos os gases. Para

todos os conteúdos de NiO, as seletividades de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aumentaram. Em temperaturas maiores, a permeabilidade de todos os gases aumentou enquanto sua seletividade diminuiu. Com o aumento da pressão de alimentação, a permeabilidade de todos os gases diminuiu, as seletividades de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> diminuíram, enquanto a seletividade de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aumentou.

Monfesi et al. (2019), estudaram o efeito das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> no desempenho da separação de gases das membranas de PU. As membranas foram preparadas por evaporação do solvente, variando a concentração das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> em 0,5, 1 e 2,5% (m/m), e da mistura SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nas seguintes concentrações 25/75, 50/50 e 75/25 (m/m). A permeabilidade das membranas foi medida utilizando os gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Os resultados experimentais revelaram que o SiO<sub>2</sub> e o TiO<sub>2</sub> aumentaram a permeabilidade de todos os gases testados quando usados separadamente ou em combinação. Foi demonstrado que quando SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> foram adicionados na forma combinada, o desempenho de separação das membranas pode ser melhorado significativamente, a permeabilidade aumentou em até 120 barrer e a seletividade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em até 34.

Amedi e Aghajani (2016) produziam membranas de PU com incorporação de partículas de sílica e zeólita (ZSM-5 e ZIF-8) com diferentes porcentagens de massa para separação de gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. As membranas foram preparadas por evaporação do solvente, variando as concentrações de sílica e zeólita (ZSM-5 e ZIF-8) em 10 e 20% (m/m). De acordo com os autores, essas partículas com diferentes tamanhos e porosidades tem efeitos diferentes na permeabilidade e seletividade das membranas. A incorporação de partículas de sílica nas membranas fez com que a permeabilidade e a seletividade aumentassem para ambas concentrações. Na membrana de ZSM-5 com 20% (m/m), a permeabilidade do CO<sub>2</sub> aumentou, mas sua seletividade diminuiu. Na membrana com 10% (m/m) de ZIF-8, a permeabilidade e a seletividade foram aumentadas. As membranas de PU com ZIF-8 mostraram o melhor desempenho de separação e melhor compatibilidade entre ZIF-8 com o PU.

### 3.7 CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) corresponde a 4% da crosta terrestre, portanto, é um material abundante e de baixo custo. Além disso, ele é biocompatível (biomateriais), monocristalino, inodoro e praticamente insolúvel em água (THRIVENI et al., 2016).

As partículas de  $\text{CaCO}_3$  podem ser produzidas para ter diferentes características morfológicas e polimórficas de acordo com as aplicações industriais. Especificamente, existem três polimorfos anidros de  $\text{CaCO}_3$ : i) vaterita (hexagonal), ii) aragonita (ortorrômbica) e iii) calcita (romboédrica). A estabilidade desses polimorfos em ambientes aquosos difere. A vaterita é o polimorfo mais solúvel do  $\text{CaCO}_3$ , seguido pela aragonita. A calcita é o polimorfo menos solúvel (mais estável) do  $\text{CaCO}_3$  em ambientes aquosos e, portanto, vaterita e aragonita tendem a se transformar em calcita espontaneamente em ambientes aquosos por meio de reações de dissolução-recristalização (ORAL et al., 2019; HADIKO et al., 2015; YUAN et al., 2015).

Quando a dimensão do tamanho de partícula do material é reduzida, as propriedades permanecem inicialmente inalteradas, porém, quando o  $\text{CaCO}_3$  natural passa pelo processo de moagem, e a sua partícula se reduz abaixo de 100 nm, ocorrem mudanças com as propriedades do produto final. O  $\text{CaCO}_3$  nanométrico pode ser produzido por moagem e reação química. No processo de moagem, a calcita é colocada dentro de um moinho para nanopartículas com o objetivo de reduzir seu tamanho até a escala nanométrica. Como resultado desse processo se obtém um  $\text{CaCO}_3$  com distribuição granulométrica heterogênea e diâmetro de partícula menor que 100 nm. No processo de reação química, a calcita é decomposta termicamente, produzindo óxido de cálcio e gás carbônico. A cal ( $\text{CaO}$ ) é hidratada e colocada em um reator para reagir com o gás carbônico, produzindo partículas de  $\text{CaCO}_3$  nanométrico com tamanhos abaixo de 60 nm. A homogeneidade da distribuição granulométrica das partículas leva a um maior desempenho do material, já que a uniformidade do tamanho das partículas proporciona maior reatividade de todas as nanopartículas (DURÁN; MATTOSO; MORAIS, 2012).

Hou et al. (2014), estudaram a influência das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  [1,5, 3, 4,5, 6, 7,5% (m/m)] nas propriedades da membrana de fluoreto de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). De acordo com os autores, foi escolhido o  $\text{CaCO}_3$ , por apresentar boa dispersão em solvente orgânico e alta força adesiva de interface com a matriz polimérica. Também foi relatado que as partículas adicionadas ao polímero otimizaram efetivamente a distribuição dos poros da membrana, melhorando o fluxo de permeado e aumentando a porosidade da membrana.

Fosi-Kofal et al. (2016), avaliaram a incorporação de diferentes quantidades de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  [1,8, 3,6, 5,4% (m/m)] em membranas de PVDF. A incorporação dessas nanopartículas permitiu a formação de poros, aumentou a rugosidade da superfície, a taxa de permeação e a porosidade da membrana.

### 3.8 PÓ DE OSTRAS

A concha da ostra é uma estrutura essencial que protege o tecido mole de predadores de ambientes nocivos. É composta por mais de 95% em massa de  $\text{CaCO}_3$ , e pequenas quantidades de matrizes orgânicas (menos de 5%) (LI et al., 2016; MENG et al., 2019). Essa concha é composta principalmente de calcita, uma forma menos solúvel de  $\text{CaCO}_3$  e uma pequena quantidade de aragonita, uma forma mais solúvel de  $\text{CaCO}_3$  (MENG et al., 2019).

Para que a utilização de cascas de mexilhões e ostras, em substituição ao  $\text{CaCO}_3$  comercial, resulte em uma fonte tecnologicamente viável, essas podem passar por uma moagem via úmida e uma queima entre 400-500°C para retirada da água e substratos orgânicos (HAMESTER; BECKER, 2010).

Como já citado, a separação de gases utilizando PSM é uma tecnologia promissora, sendo o PU um polímero recomendado para a obtenção desse tipo de membrana. O  $\text{CaCO}_3$  (seja na forma de pó nanométrico ou na forma de pó de ostras), é indicado no processo de obtenção das membranas de PU pois melhoram as propriedades de permeação dos gases.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e os métodos utilizados para a preparação e caracterização quanto a permeação de gases das membranas de poliuretano com carbonato de cálcio nanométrico e das membranas de poliuretano com pó de ostras.

### 4.1 MATERIAIS

Para a realização desse trabalho, o polímero utilizado foi o poliuretano alifático na forma de *pellets* com massa molar de  $33.000 \text{ g.mol}^{-1}$  da W.R. Grace & Co., como solvente, foi utilizado o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) da Merck com 99,2% de pureza.

Nas membranas preparadas com pó de ostras e carbonato de cálcio, foi utilizado pó de ostras comercial natural (12-18  $\mu\text{m}$ ) e o carbonato de cálcio nanométrico (40-60 nm), tipo Carbolag fornecido pela Lagos Ind. Química Ltda-MG., tipo NPCC-111PD, na forma dispersa com 0,3% (m/m) de dispersante.

Os gases puros utilizados foram o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ), com 99,99% de pureza da Air Products, e as misturas de gases com as seguintes concentrações: i) 40%  $\text{CO}_2$  e 60%  $\text{CH}_4$  e ii) 30%  $\text{CO}_2$  e 70%  $\text{CH}_4$ , da Air Products. As misturas de gases foram escolhidas com base nas composições do biogás.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Preparação das membranas

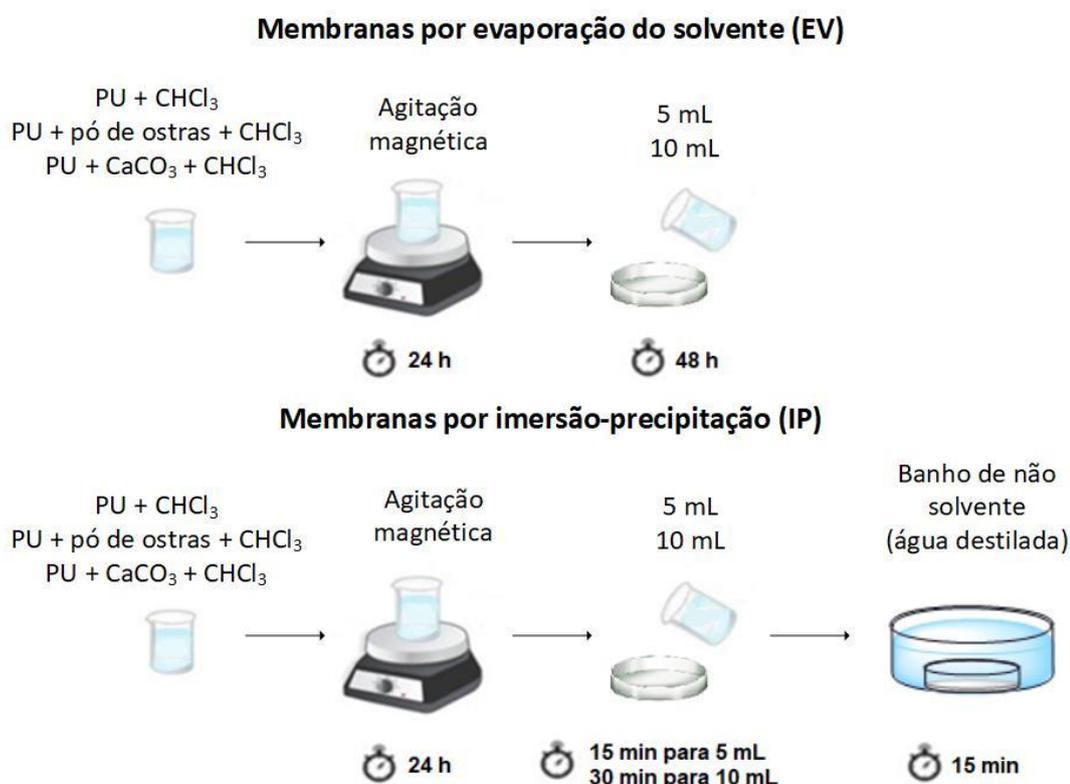
As membranas foram preparadas pela técnica de inversão de fases no Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Foi preparada uma solução com 7% (m/m) de poliuretano alifático em clorofórmio, e para a preparação das membranas de poliuretano com carbonato de cálcio e de poliuretano com pó de ostras (previamente secos em estufa a  $50^\circ\text{C}$ ). Foram preparadas soluções com 7% (m/m) de poliuretano alifático com concentrações de 0,05% (m/m) e 0,10% (m/m) (em relação a massa de PU) de carbonato de cálcio nanométrico e pó de ostras em clorofórmio, que foram preparadas

separadamente. Cada solução foi mantida sob agitação magnética durante 24 horas para a completa dissolução do polímero.

A seguir, cada solução foi espalhada em uma placa de Petry com diâmetro de 9,5 cm variando os volumes em cada placa (5 e 10 mL), foram preparadas membranas por evaporação do solvente (EV) e por imersão-precipitação (IP). As membranas por evaporação do solvente ficaram em repouso até total evaporação do solvente por cerca de 48 horas em temperatura ambiente ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ) e umidade de  $40\pm 2\%$ , e as membranas por imersão-precipitação, o solvente foi evaporado por 15 min para as membranas de 5 mL e por 30 minutos para as de 10 mL e, logo após as mesmas foram imersas em banho de não solvente (água destilada) durante 15 min.

As medidas das espessuras de todas as membranas preparadas foram realizadas utilizando um micrômetro digital (0-25 mm), da marca Mitutoyo, onde se obteve uma espessura média em torno de 51  $\mu\text{m}$  para as membranas contendo 5 mL das respectivas soluções contendo PU, carbonato de cálcio e/ou pó de ostra) e de 83,7  $\mu\text{m}$  para as membranas de 10 mL.

Os ensaios de permeabilidade foram realizados nas pressões entre 200 a 600 kPa. A Figura 8 apresenta o fluxograma esquemático da preparação das membranas obtidas pelas técnicas (i) por evaporação do solvente (EV) e (ii) por imersão-precipitação (IP).



**Figura 8.** Fluxograma esquemático da preparação das membranas de PU com pó de ostras e  $\text{CaCO}_3$  pelas técnicas de EV e IP.

As Tabelas 2 e 3 apresentam as condições de preparação das membranas por EV e IP, bem como a nomenclatura a ser utilizada nos resultados e discussão, sendo, nomeadas como PU as de poliuretano puro, PO as com pó de ostras e CC as com  $\text{CaCO}_3$  nanométrico.

**Tabela 2.** Condições de preparação das membranas preparadas por EV.

Nomenclatura	PU (% m/m)	Volume (mL)	Pó de ostras e $\text{CaCO}_3$ (% m/m)	Tempo de EV (h)
PU-5EV	7	5	-	48
PO5-5EV			0,05%	
PO10-5EV			0,10%	
CC5-5EV			0,05%	
CC10-5EV			0,10%	
PU-10EV		10	-	
PO5-10EV			0,05%	
PO10-10EV			0,10%	
CC5-10EV			0,05%	
CC10-10EV			0,10%	

**Tabela 3.** Condições de preparação das membranas preparadas por IP.

Nomenclatura	PU (% m/m)	Volume (mL)	Pó de ostras e $\text{CaCO}_3$ (% m/m)	Tempo de EV (min)	Tempo do banho (min)
PU-5IP	7	5	-	15	15
PO5-5IP			0,05%		
PO10-5IP			0,10%		
CC5-5IP			0,05%		
CC10-5IP			0,10%		
PU-10IP		10	-	30	
PO5-10IP			0,05%		
PO10-10IP			0,10%		
CC5-10IP			0,05%		
CC10-10IP			0,10%		

## 4.2.2 Caracterização da matéria-prima e das membranas

### 4.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (ATR) no equipamento FTIR-ATR modelo Impact IS10 Transmission da marca Nicolet no Laboratório de Polímeros (LPOL) na Universidade de Caxias do Sul (UCS). Foi

utilizado incidência de feixes na região do infravermelho na escala de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , 32 varreduras e com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPOL) na Universidade de Caxias do Sul (UCS), onde foi utilizado um equipamento da Shimadzu DSC-60. O ensaio foi realizado com 1ª e 2ª corridas, variando a temperatura de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

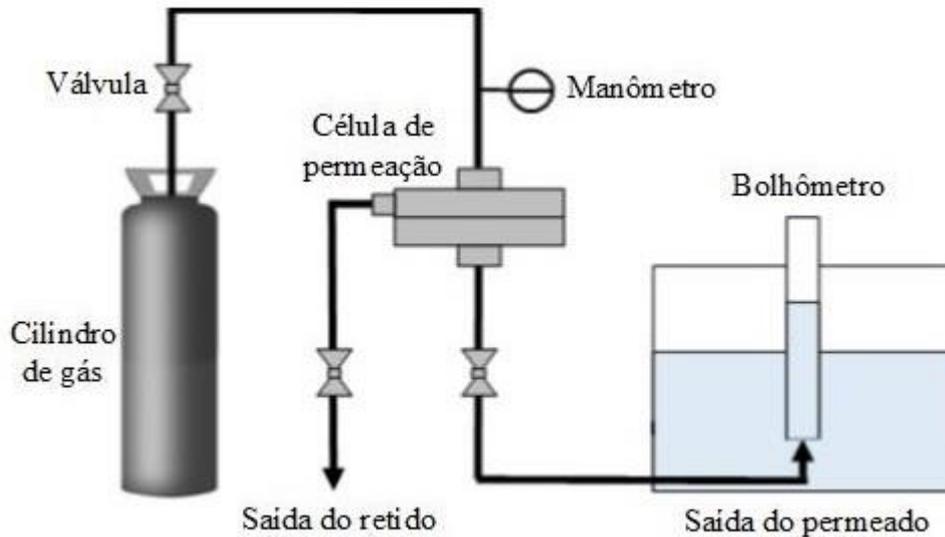
A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da seção transversal das membranas foi realizada em microscópio Tescan modelo MIRA3 no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) na Universidade de Caxias do Sul (UCS). As membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), fixadas com fita de carbono em um suporte (*stubs*), e metalizadas com uma fina camada de ouro (*sputtering*), com tempo de exposição de 2 minutos.

#### 4.2.2.4 Determinação da permeabilidade e seletividade dos gases

Os ensaios de permeação de gases foram realizados no Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM), na Universidade de Caxias do Sul (UCS). Para a compactação das membranas foi utilizado ar sintético a fim de uniformizar o fluxo de permeado pela deformação mecânica (achatamento) dos poros. A vazão do gás na saída do permeado foi medida com o bolhômetro. As medidas foram realizadas até não ocorrer mais variação da vazão em cada pressão trabalhada, o que indica que a membrana está compactada e pronta para ser utilizada nos ensaios de permeação dos gases.

Buscando avaliar o comportamento das membranas para gases puros e misturas pelas medidas de permeabilidade dos gases puros ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) e das duas misturas de gases, foram utilizadas duas concentrações: 40%  $\text{CO}_2$  e 60%  $\text{CH}_4$  e 30%  $\text{CO}_2$  e 70%  $\text{CH}_4$ . Os ensaios foram

realizados em triplicata conforme representação esquemática na Figura 9. A medida da permeabilidade foi realizada aplicando-se uma pressão (de 200 a 600 kPa) do gás trabalhado sobre a membrana e medido o fluxo do gás permeado.



**Figura 9.** Representação esquemática do sistema de permeação de gases.

Para as misturas de gases, em cada pressão, foram coletadas amostras do permeado para análise por cromatografia gasosa, a fim de determinar as concentrações de cada gás presente no permeado. As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM), na Universidade de Caxias do Sul (UCS), onde foi utilizado um equipamento de cromatografia a gás, modelo Dani Master GC, composto por detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar Carboxen TM 1006 PLOT. As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes: temperatura do injetor de 100°C, temperatura do detector de 250°C, temperatura da coluna de 40°C, e como gás de arraste foi utilizado o gás hélio (He) com fluxo de 13 mL.min<sup>-1</sup>. O volume de amostra injetada foi de 250 µL.

A partir dos dados coletados a permeabilidade da membrana foi calculada com base na equação 4 e a seletividade para os gases puros foi calculada com base na equação 5 e para as misturas foi avaliada pelos resultados obtidos por cromatografia gasosa.

$$P = \frac{V \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (4)$$

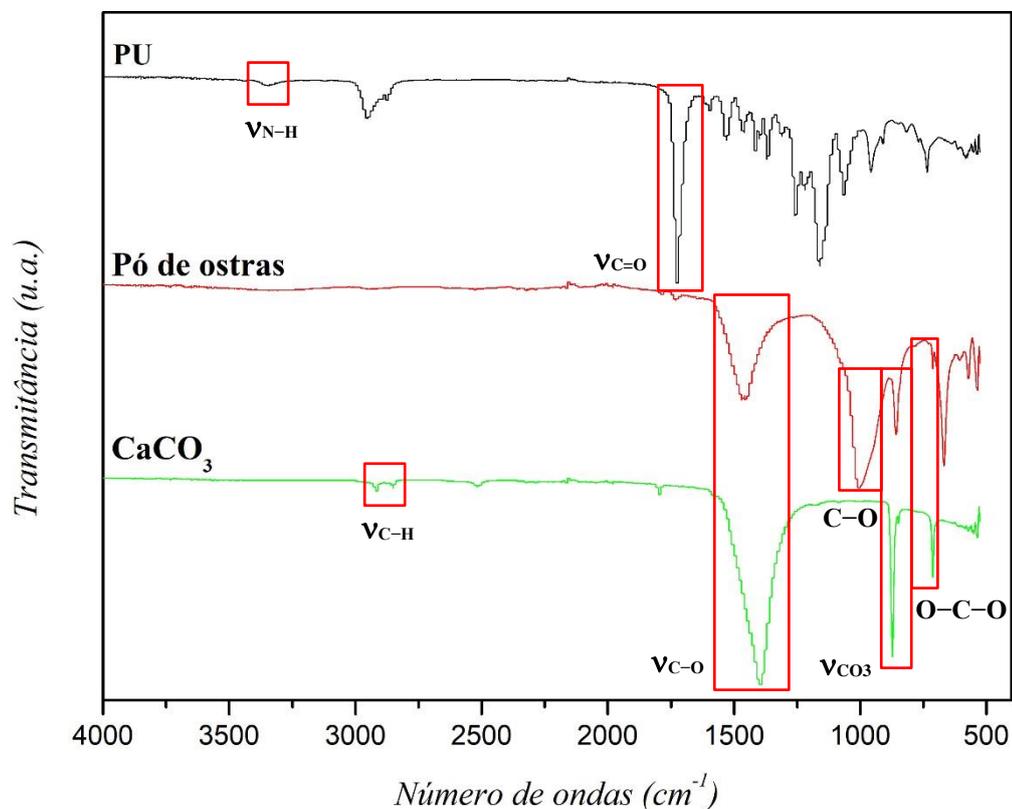
$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (5)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

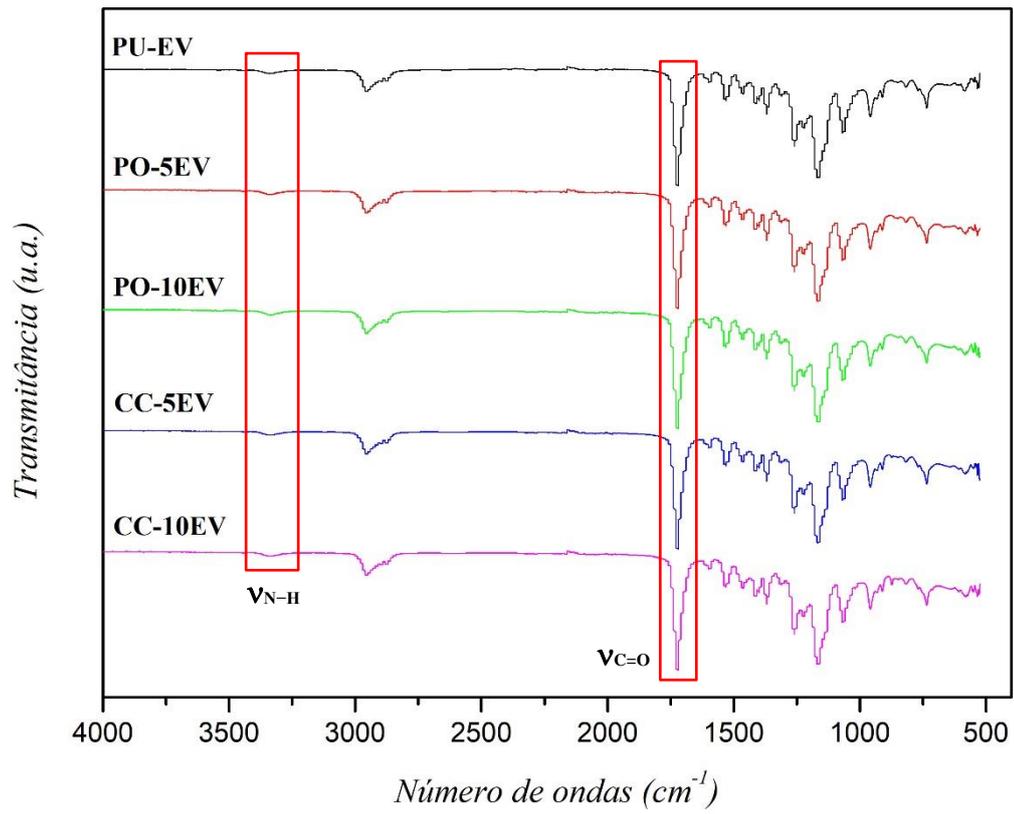
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e as discussões relacionadas à caracterização das membranas e aos ensaios de permeação dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  nas membranas de PU puro, PU com pó de ostras e PU com  $\text{CaCO}_3$  nanométrico.

### 5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

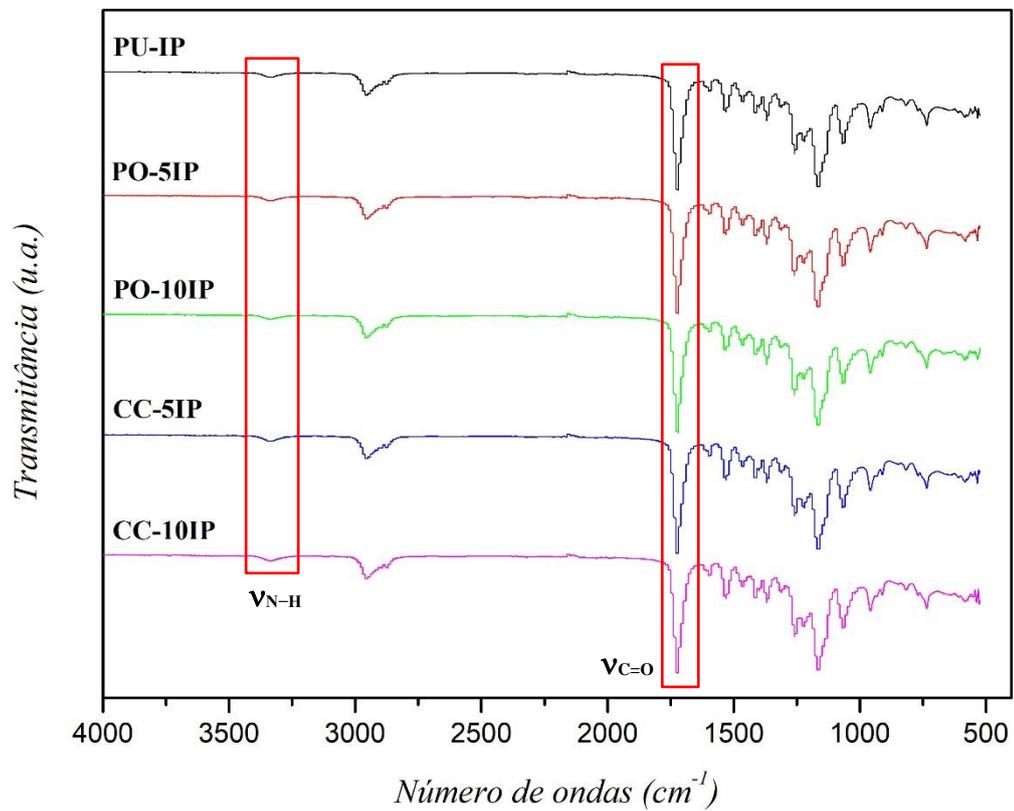
As membranas foram caracterizadas por FTIR para a identificação das bandas características do polímero. A Figura 10 apresenta os espectros de infravermelho das amostras puras de PU, pó de ostras e  $\text{CaCO}_3$ , e as Figuras 11 e 12 apresentam os espectros de infravermelho das membranas com PU puro, PU com pó de ostras [0,05% e 0,10% (m/m)] e PU com  $\text{CaCO}_3$  [0,05% e 0,10% (m/m)] preparadas por EV e por IP respectivamente.



**Figura 10.** FTIR das amostras puras de PU, pó de ostras e  $\text{CaCO}_3$ .



**Figura 11.** FTIR das membranas de PU puro, PU com pó de ostras [0,05% e 0,10% (m/m)] e PU com  $\text{CaCO}_3$  [0,05% e 0,10% (m/m)] preparadas por EV.



**Figura 12.** FTIR das membranas de PU puro, PU com pó de ostras [0,05% e 0,10% (m/m)] e PU com  $\text{CaCO}_3$  [0,05% e 0,10% (m/m)] preparadas por IP.

Na Figura 10, no espectro do  $\text{CaCO}_3$ , as bandas entre  $2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento assimétrico do C–H (VIANNA; MARQUES; BERTOLINO, 2016; SILVA et al. 2010). As bandas observadas no espectro do pó de ostras e do  $\text{CaCO}_3$  em torno de  $1420\text{ cm}^{-1}$ , são correspondentes ao estiramento antissimétrico (C–O), em torno de  $1078\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico (C–O). Em torno de  $871\text{ cm}^{-1}$ , foram observadas vibrações angulares fora do plano ( $\text{CO}_3$ ), e em torno de  $712\text{ cm}^{-1}$ , apresentam vibração angular no plano (O–C–O). Estas bandas são características do  $\text{CaCO}_3$  na forma de calcita ( $1420, 871$  e  $712\text{ cm}^{-1}$ ) e aragonita ( $1420, 1078, 871$  e  $712\text{ cm}^{-1}$ ) (JÚNIOR et al., 2016; SÁ et al., 2016; SILVA et al. 2010; BESSLER; RODRIGUES, 2008; KHALIL et al., 2018; MORENO et al., 2019).

Comparando os espectros apresentados nas Figuras 11 e 12, as membranas preparadas por EV e IP não apresentaram alterações consideráveis em sua estrutura química, observada a partir de suas bandas características. As bandas do estiramento N–H aparecem em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  e vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de C–H de  $\text{CH}_2$  aparecem em torno de  $2860\text{-}2963\text{ cm}^{-1}$ . A ausência da banda de absorção NCO em  $2270\text{ cm}^{-1}$  está atribuída à reação completa do grupo isocianato, A bandas do grupo carbonila (C=O) aparecem em torno de  $1670\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$  e as bandas em torno de  $1070\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à ligação C–O–C. As bandas do estiramento N–H e do grupo carbonila (C=O) são as mais usadas para caracterizar a estrutura do PU (ISFAHANI et al., 2016; AMERI et al., 2015; ARAMYAN; JASEBIZADEH; BABAEI, 2020; OLIVEIRA, 2012; MOLKI et al., 2018; GHEIMASI; BAKHTIARI; AHMADI, 2018; AMEDI; AGHAJANI, 2016).

A Tabela 4 apresenta as principais bandas de absorção na região do infravermelho dos poliuretanos.

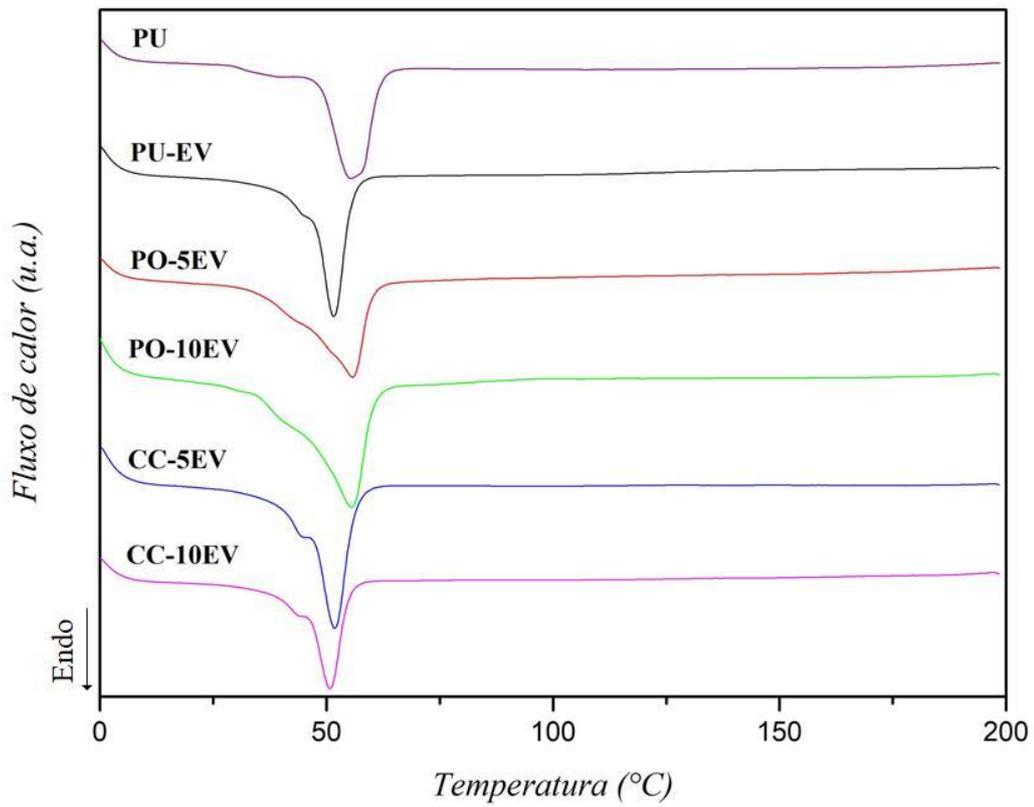
**Tabela 4.** Principais bandas de absorção características dos espectros dos poliuretanos (BARBOSA et al., 2014; DELPECH; MIRANDA, 2012).

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupamento	Modo vibracional
3322-3331	N-H (uretano e ureia) ligações de hidrogênio	Estiramento
2869-2969	C-H (metil e metileno)	Estiramento simétrico e assimétrico
1698-1704 (amida I)	C=O (uretano e ureia)	Estiramento
1548-1552 (amida II)	C-N-H (uretano)	Estiramento (C-N) e deformação (N-H)
1458-1461 (amida II)	C-N-H (ureia)	Estiramento (C-N) e deformação (N-H)
1372-1373	CH <sub>3</sub> (metila)	Deformação simétrica
1241 (amida III)	C-O-C (éter)	Estiramento assimétrico
	N-H	Estiramento
	C-N	Deformação
1098-1100	C-O (uretano e éter)	Estiramento
400-800 (amida IV,V e VI)	N-H	Deformação

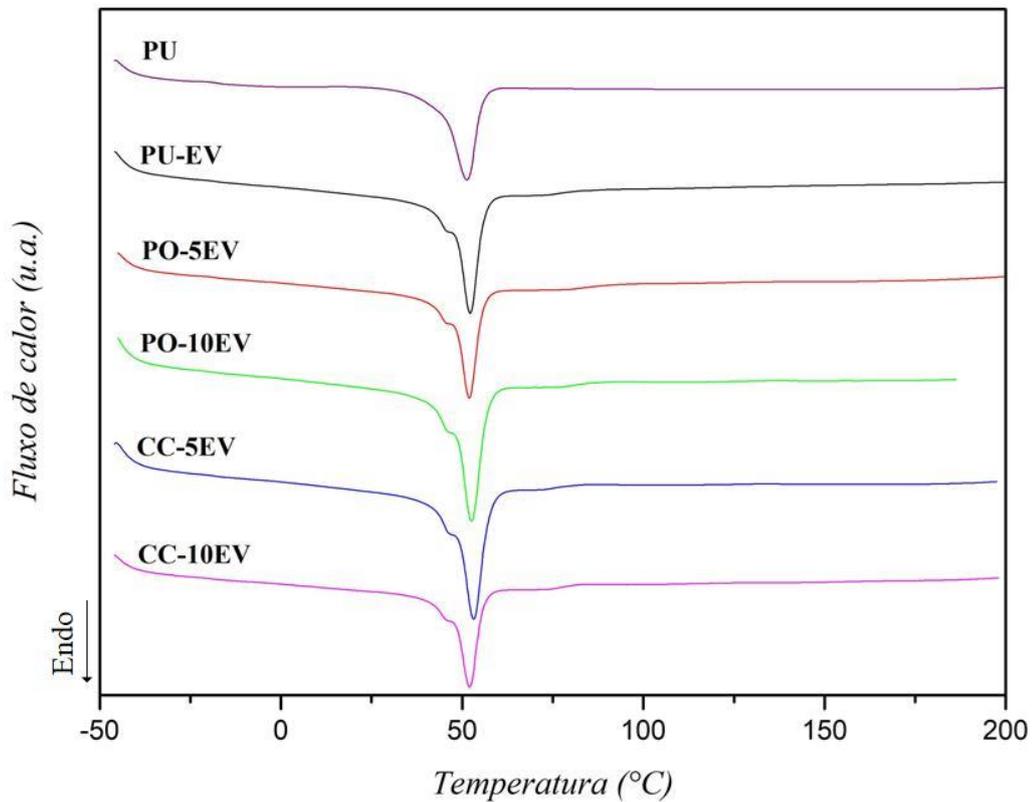
De acordo com as Figuras 10, 11 e 12, pode-se afirmar que a adição de pó de ostras e  $\text{CaCO}_3$  nas membranas de PU não alteraram os grupamentos funcionais característicos do PU. Esse mesmo comportamento foi observado por Hou et al. (2014) que observaram que a adição de  $\text{CaCO}_3$  não teve efeito expressivo na forma cristalina do PVDF.

## 5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

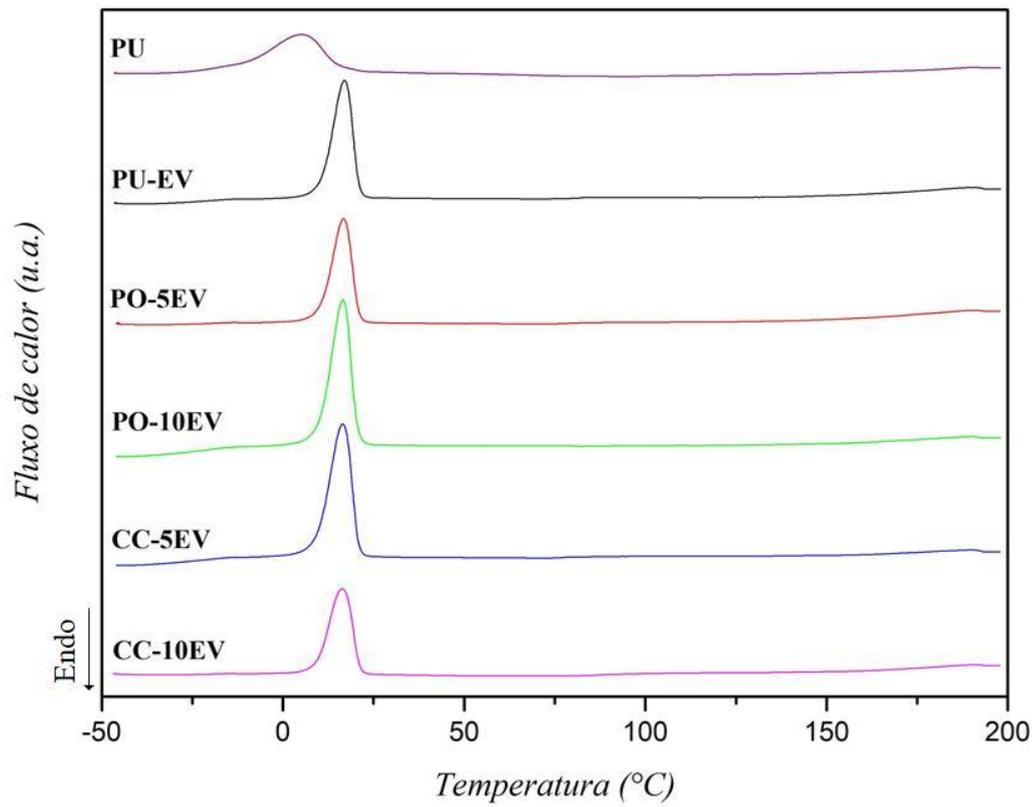
Os resultados da primeira e da segunda corrida no DSC para o PU (*pellet*) e para as membranas de PU puro, PU com pó de ostras [0,05% e 0,10% (m/m)] e PU com  $\text{CaCO}_3$  [0,05% e 0,10% (m/m)] preparadas por EV e por IP, são apresentados nas Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18.



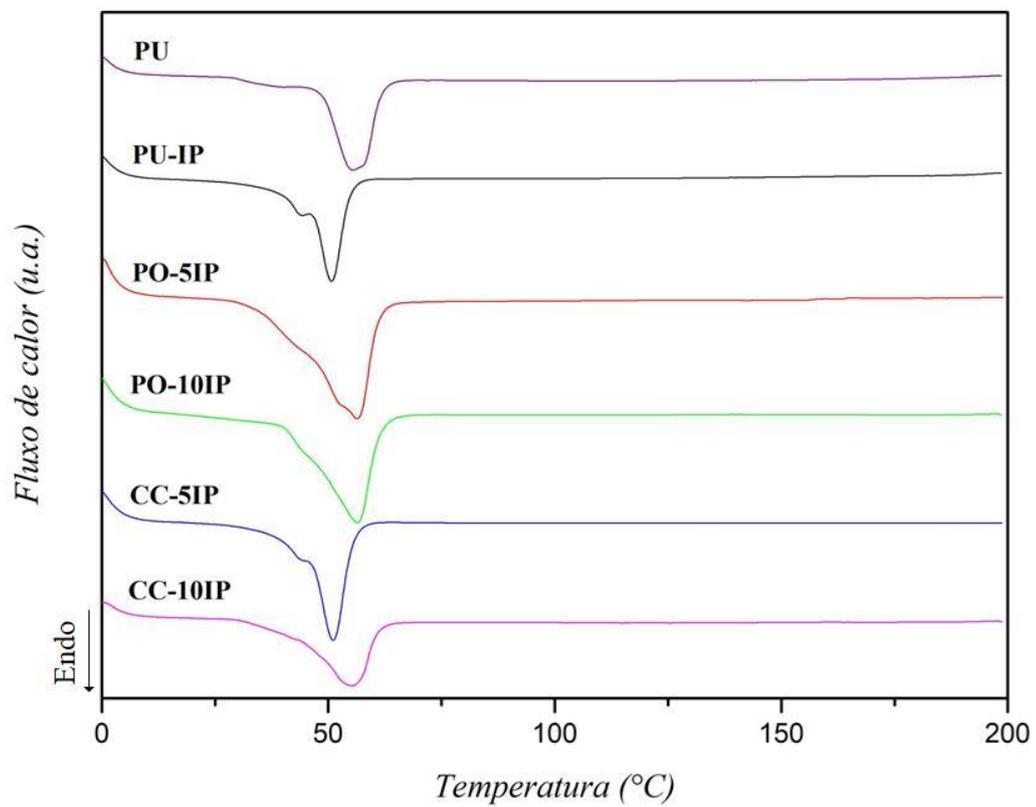
**Figura 13.** Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por EV obtido na primeira corrida de aquecimento.



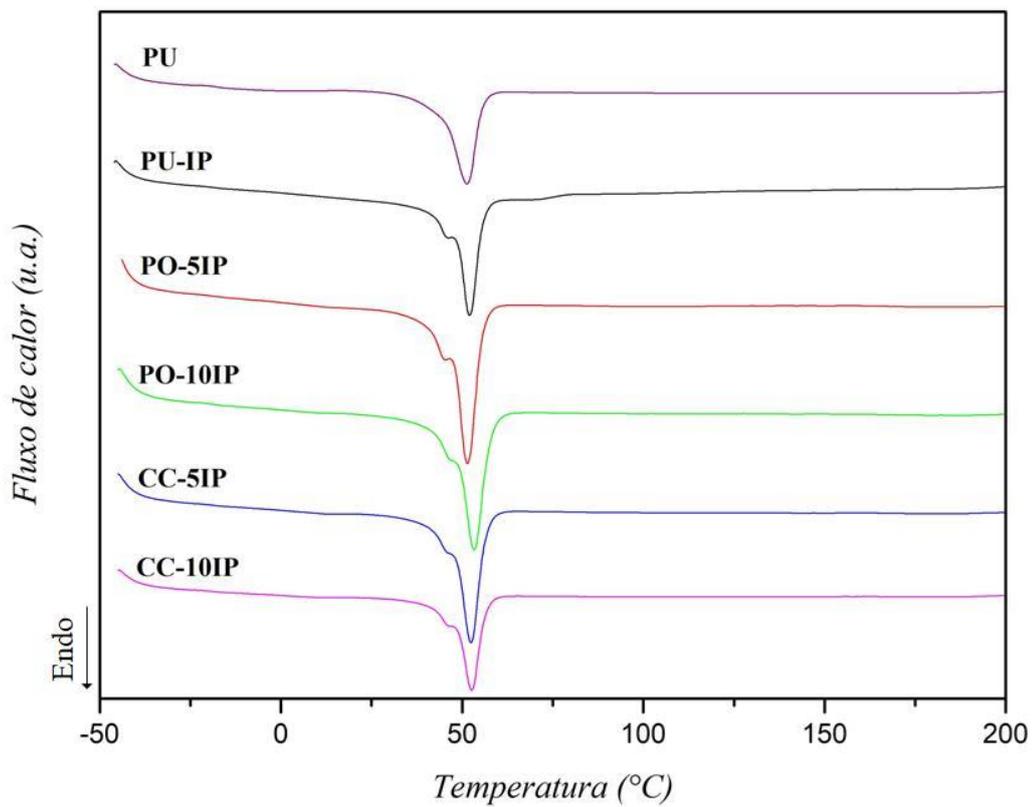
**Figura 14.** Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por EV obtido na segunda corrida de aquecimento.



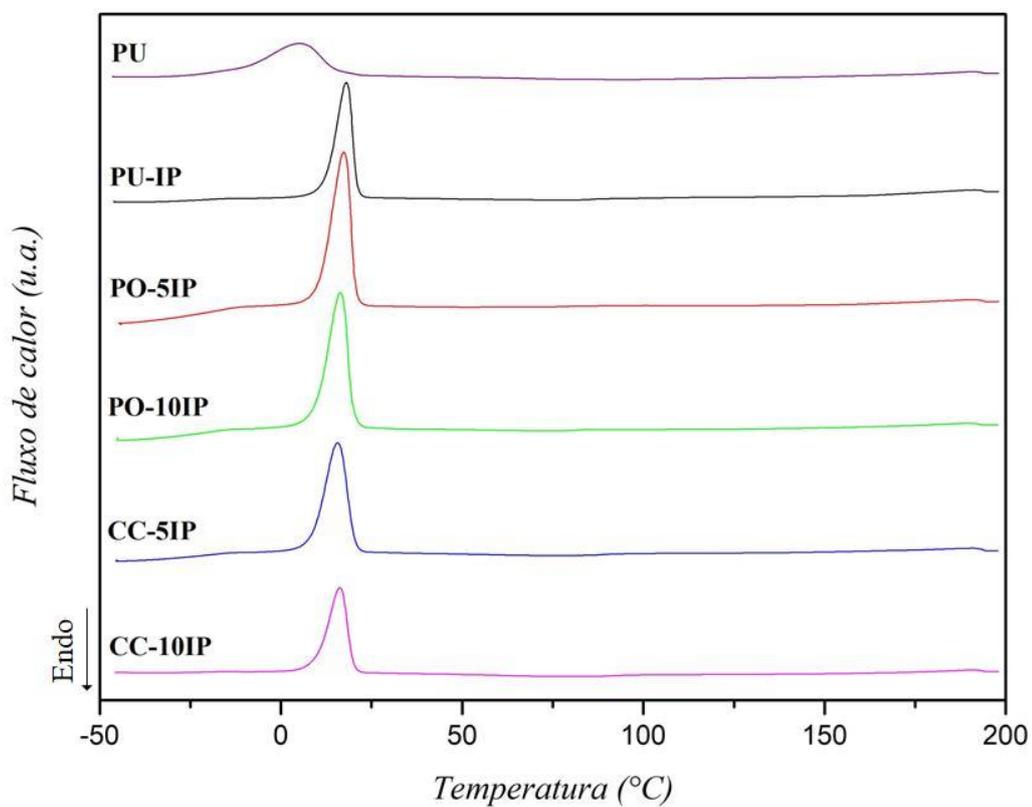
**Figura 15.** Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por EV (resfriamento).



**Figura 16.** Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por IP obtido na primeira corrida de aquecimento.



**Figura 17.** Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por IP obtido na segunda corrida de aquecimento.



**Figura 18.** Curva DSC do PU puro e das membranas preparadas por IP (resfriamento).

A Tabela 5 apresenta a temperatura de fusão ( $T_m$ ) na primeira e segunda corrida, e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PU (*pellets*) e das membranas.

**Tabela 5.** Temperatura de fusão e temperatura de cristalização das amostras.

Amostra	$T_m$	$T_m$	$T_c$
	1ª corrida (°C)	2ª corrida (°C)	(°C)
PU	55,3	51,4	5,0
PU-EV	51,5	52,2	16,9
PO5-EV	55,7	51,9	16,7
PO10-EV	55,6	52,5	16,6
CC5-EV	51,8	53,1	16,5
CC10-EV	50,8	52,0	16,4
PU-IP	50,7	52,0	18,0
PO5-IP	56,4	51,4	17,3
PO10-IP	56,4	53,2	16,4
CC5-IP	51,2	52,4	15,7
CC10-IP	55,1	52,5	16,2

Segundo Molki et al. (2018) e Gradinaru et al. (2019) a  $T_g$  para membranas de PU se encontra em torno de  $-46^\circ\text{C}$ , nas análises de DSC realizadas neste trabalho não foi possível verificar o valor da  $T_g$ .

De acordo com Sadeghi et al. (2011a), os valores da  $T_m$  na faixa de  $50-60^\circ\text{C}$  informa respeito à cristalinidade do segmento rígido do PU. O evento de fusão que aparece na faixa de  $50-60^\circ\text{C}$  pode representar que os segmentos rígidos estão conectados aos segmentos flexíveis. Devido à maior mobilidade molecular dos segmentos flexíveis, a  $T_m$  apareceu em temperaturas mais baixas. O largo evento endotérmico da estrutura cristalina dos segmentos rígidos é devido à natureza distribuída dos segmentos rígidos no polímero. A presença do evento endotérmico de segmentos rígidos também mostra a alta separação de fases de segmentos rígidos e flexíveis.

No primeiro aquecimento (Figuras 13 e 16), constatou-se a presença de um ombro no evento de fusão no PU e nas membranas, que pode ser atribuído a diferentes estruturas cristalinas presentes. A cristalinidade dificulta os processos de permeação, quanto mais cristais, mais barreiras, sendo assim, a membrana fica mais resistente. Algumas pesquisas anteriores indicaram que materiais orgânicos ou inorgânicos podem atuar como um agente de nucleação para segmentos rígidos que podem alterar o ponto de fusão de cristais de segmentos rígidos (KARIMI; HASSANAJILI, 2017; KARIMI; KHANBABAEI; SADEGHI, 2017; HASSANAJILI; SAJEDI, 2016).

No segundo aquecimento (Figuras 14 e 17), anulando o histórico térmico do processo de obtenção das amostras, constatou-se um valor único de  $T_m$  e o evento de fusão do PU não

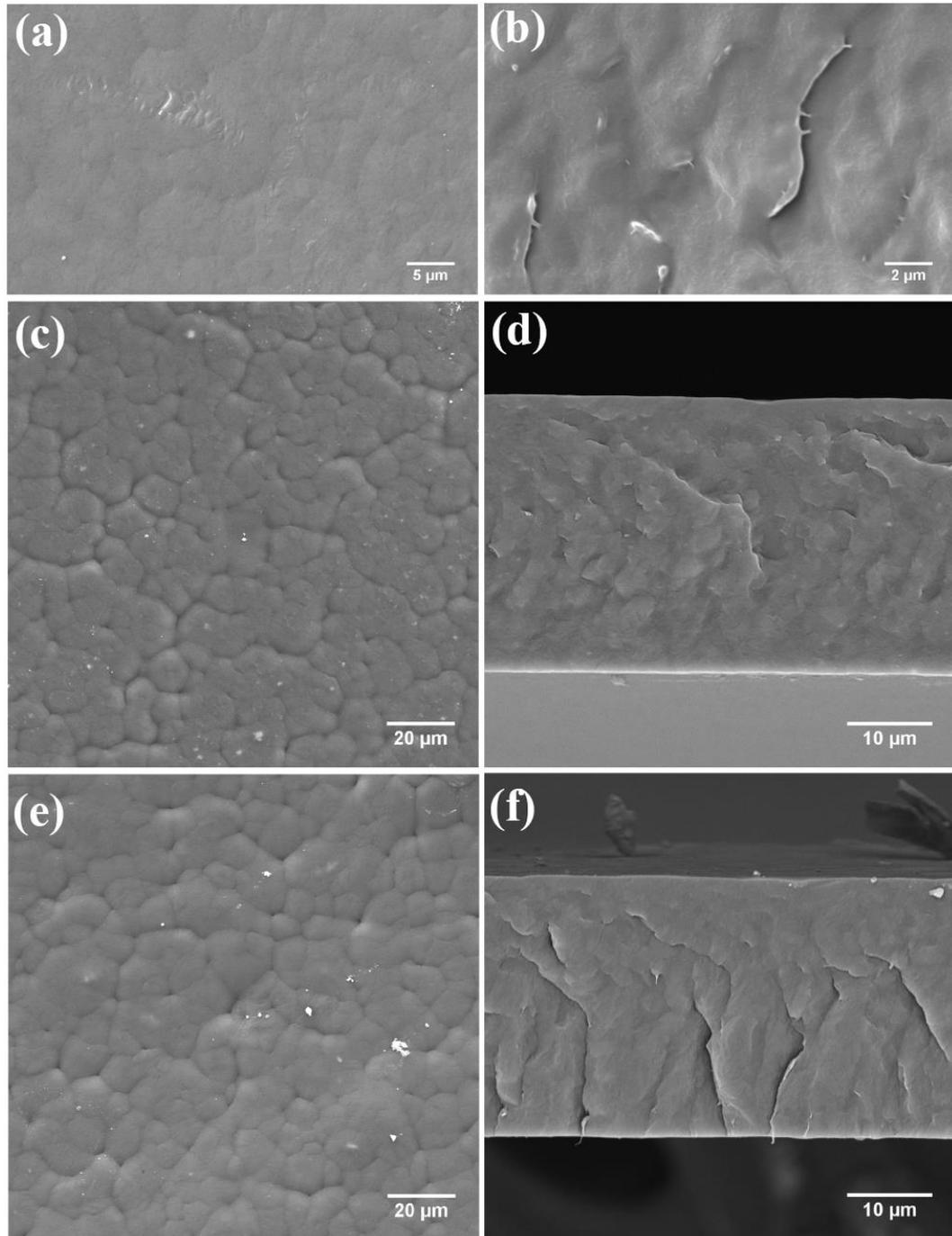
apresentou o ombro como as membranas. Isso confirma que os componentes utilizados nas membranas alteram a fusão do PU.

A presença de outros componentes na matriz polimérica pode influenciar no processo de formação de cristais, mais evidentes no resfriamento como observado nas Figuras 15 e 18 onde a  $T_c$  foi evidenciada em temperaturas mais elevadas quando comparadas a  $T_c$  do PU. Isso confirma a justificativa da influência dos demais componentes na formação de cristais das membranas.

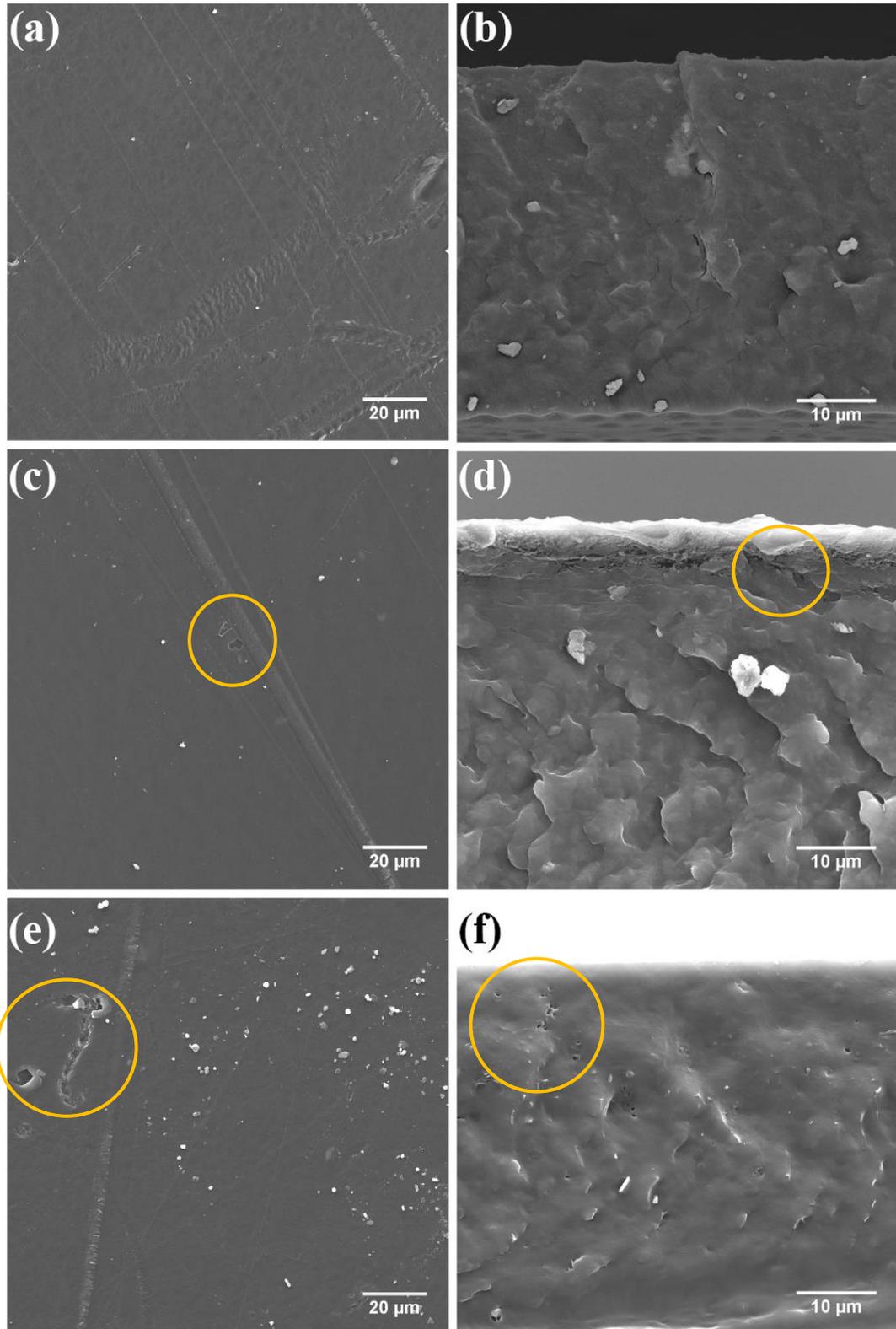
Os valores de  $T_m$  tendem a serem menores entre o processo EV comparado ao IP, assim como no resfriamento, isso pode ocorrer devido a formação de cristais após a evaporação do solvente. Durante o contato de um polímero com um solvente termodinamicamente compatível, quatro camadas superficiais podem ser formadas: camada de infiltração, camada do polímero inchado, camada de gel e a camada de líquido. Inicialmente, o solvente irá se infiltrar através do polímero, preenchendo inicialmente os espaços vazios, acarretando em um inchamento do sistema polímero-solvente. Nas camadas iniciais, o polímero apresenta um aspecto vítreo, enquanto que ao passar para a fase gelificada, seguida da líquida, o polímero possui propriedades elásticas. Polímeros polares semicristalinos podem ocorrer interações específicas entre solvente e polímero, facilitando a solubilização (CANEVAROLO JR., 2004).

### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Nas Figuras 19 e 20 observam-se as micrografias da superfície e das seções transversais das membranas preparadas pelo método de evaporação do solvente (EV) e por imersão-precipitação (IP).



**Figura 19.** Micrografias da superfície com aumento de 2000x e da seção transversal com aumento de 5000x para as membranas obtidas por EV: (a) e (b) PU puro; (c) e (d) PU contendo CaCO<sub>3</sub> e (e) e (f) PU com pó de ostras.



**Figura 20.** Micrografias da superfície com aumento de 2000x e da seção transversal com aumento de 5000x para as membranas obtidas por IP: (a) e (b) PU puro; (c) e (d) PU contendo  $\text{CaCO}_3$  e (e) e (f) PU com pó de ostras.

Pode-se observar diferenças nas micrografias em relação as duas técnicas de preparação das membranas. As membranas preparadas por EV apresentaram superfície e seção

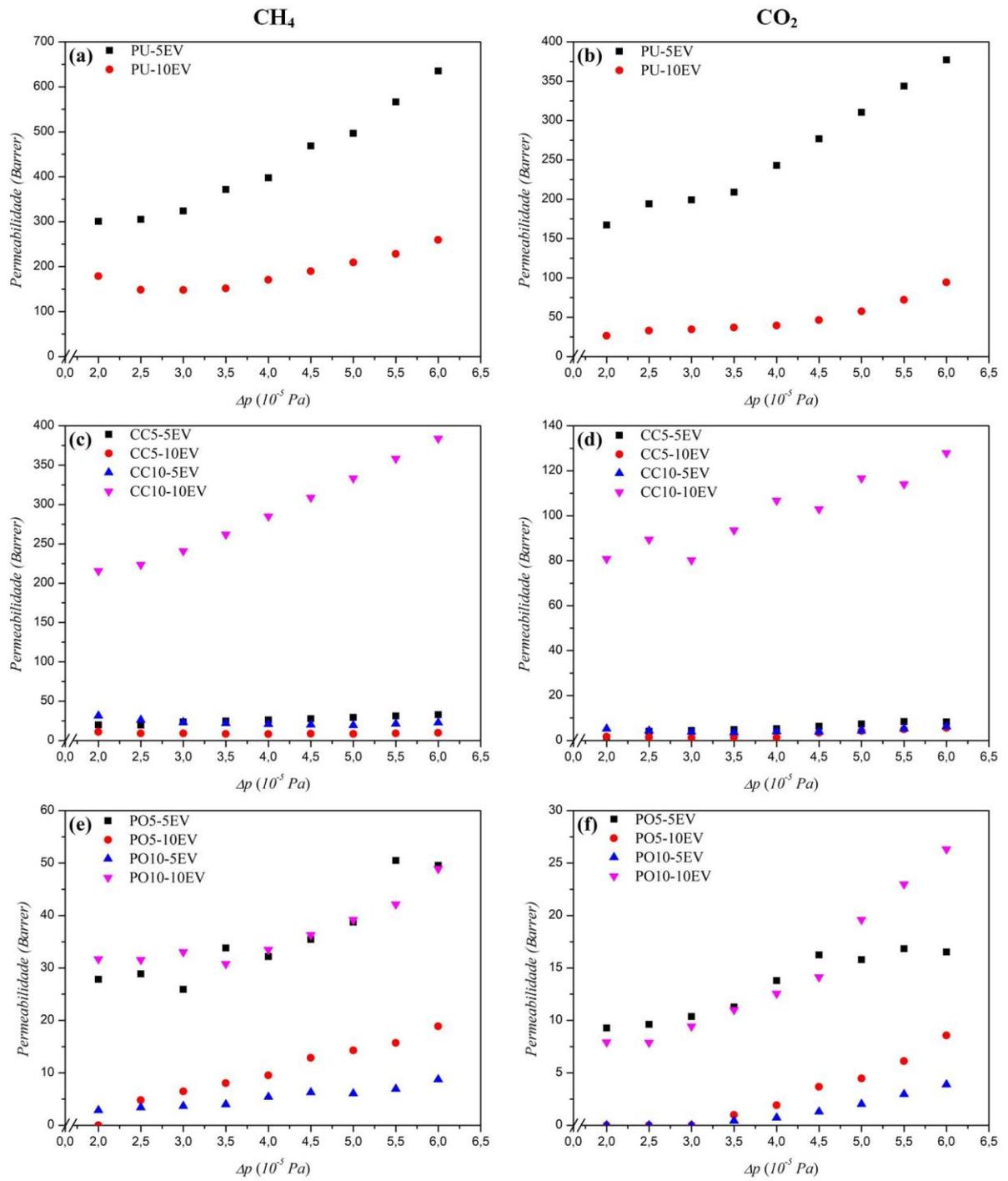
transversal totalmente densa, a mesma morfologia observada por Karimi e Hassanajili (2017) e Isfahani et al. (2016) em membranas de PU.

As membranas preparadas por IP mostram a formação de pequenos vazios tanto na superfície como na seção transversal. Nessas membranas houve um tempo de evaporação do solvente, o que favoreceu a formação de uma estrutura densa, mas com formação de pequenos vazios, provavelmente pela liberação do solvente durante o banho. Ainda, a tendência de aglomeração das partículas de  $\text{CaCO}_3$  pode ter provocado o aumento de vazios na estrutura da membrana devido ao deslocamento do  $\text{CaCO}_3$  ou pó de ostras. Esse fenômeno não ocorreu na técnica EV, as quais apresentaram uma estrutura densa com uma superfície mais rugosa. O processo de evaporação pode ter ocasionado o aumento da rugosidade das membranas obtidas por EV, o que justifica o aumento das ranhuras. Liu et al. (2013) observaram a mesma morfologia para membranas de PU.

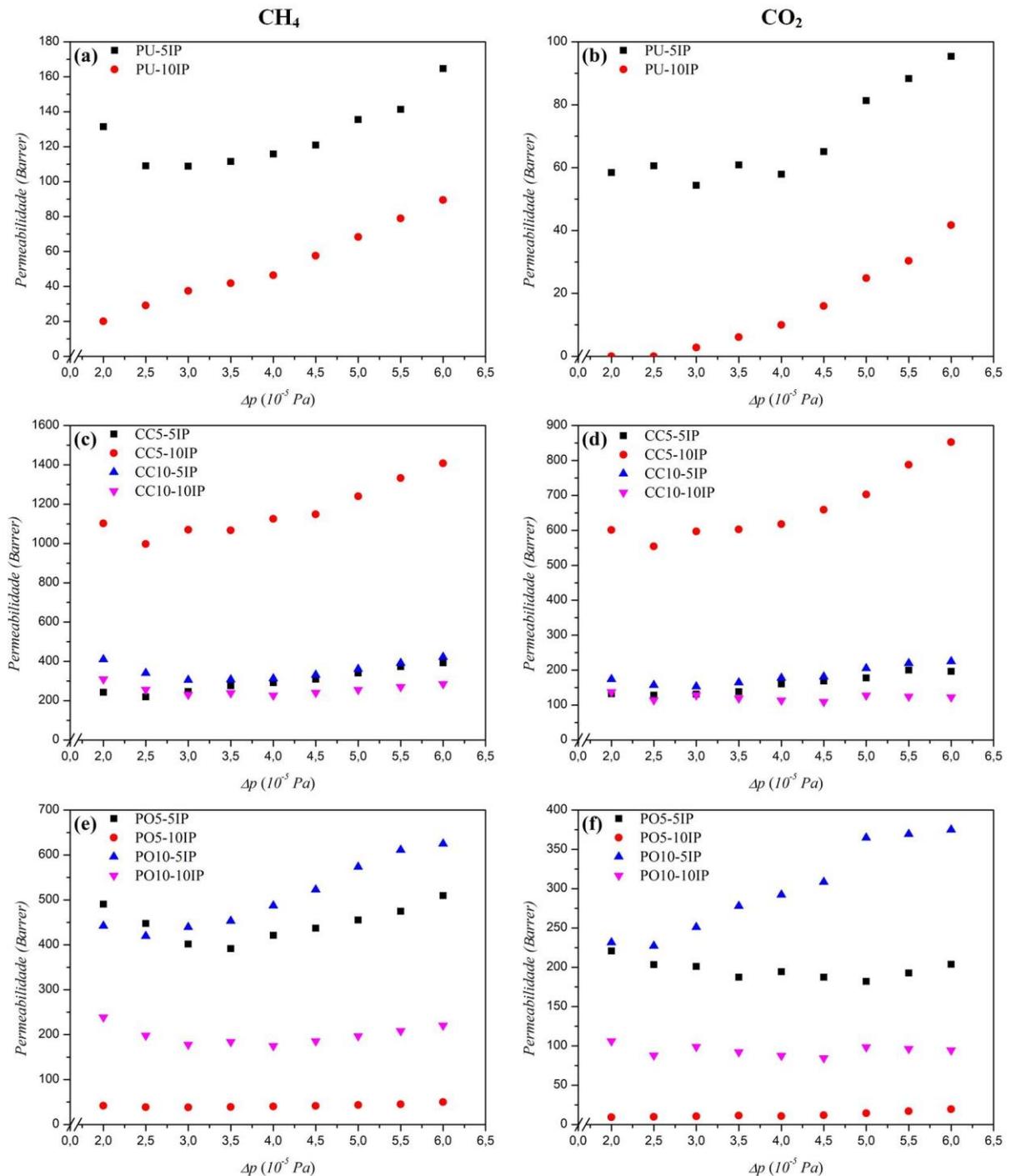
Foi possível observar pequenos pontos de  $\text{CaCO}_3$  e do pó de ostras na superfície e seção transversal das membranas preparadas por ambas técnicas estudadas no presente trabalho. Observa-se que os materiais adicionados se encontram aglomerados e não uniformemente distribuídos em alguns pontos da matriz polimérica, o que é necessário para promover um reforço eficiente (SHUI, 2003).

#### 5.4 PERMEABILIDADE DA MEMBRANA

Após a obtenção das membranas de PU, foi avaliado o desempenho destas na separação de gases. O estudo da permeabilidade aos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  puros e das misturas, à primeira com concentração de 40%  $\text{CO}_2$  e 60%  $\text{CH}_4$  e à segunda com concentração de 30%  $\text{CO}_2$  e 70%  $\text{CH}_4$  foi realizado para avaliar a capacidade de separação das membranas observando o comportamento da permeabilidade e da seletividade em relação à diferença de pressão do gás, ou seja, a pressão de alimentação no sistema que passará pela membrana e a pressão de saída, do permeado. As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados de permeabilidade por meio da variação de pressão de alimentação para as membranas preparadas por EV e por IP.



**Figura 21.** Permeabilidade dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para as membranas preparadas pela técnica de EV: (a) e (b) PU puro, (c) e (d) PU contendo CaCO<sub>3</sub>, e (e) e (f) de PU contendo pó de ostras.



**Figura 22.** Permeabilidade dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para as membranas preparadas pela técnica de IP: (a) e (b) PU puro, (c) e (d) PU contendo CaCO<sub>3</sub>, e (e) e (f) PU contendo pó de ostras.

Nas membranas preparadas por EV (Figura 21) observa-se uma maior permeabilidade para a membrana PU-5EV. Essas membranas apresentaram morfologia totalmente densa como visto nas micrografias obtidas por MEV (Figura 19). A maior permeabilidade se deve provavelmente em função do menor volume de solução (5 mL) que implica em uma espessura menor da membrana, o que facilita a passagem dos gases. Em processos de separação de gases,

as membranas densas são as mais utilizadas, pois estas não apresentam poros e assim as espécies a serem separadas devem se solubilizar na membrana e em seguida são transportadas por difusão através de sua espessura, assim membranas mais espessas apresentam menores valores de permeabilidade (YU et al., 2019).

As membranas obtidas por IP (Figura 22), com pó de ostras e com  $\text{CaCO}_3$  a permeabilidade foi maior, provavelmente devido à formação de vazios nessas membranas, como visto nas micrografias obtidas por MEV (Figura 20). A adição de pó de ostras e  $\text{CaCO}_3$  nessas membranas de PU proporcionou a formação de volume-livre nas membranas facilitando a permeação (ISFAHANI et al., 2016; AMEDI; AGHAJANI, 2016).

A membrana CC5-10IP apresentou maior permeabilidade para os gases estudados (1407 e 852 Barrer a 600 kPa para o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{CO}_2$ , respectivamente), pois o carbonato de cálcio é nanométrico e, partículas nanométricas tendem a se aglomerar, o que pode ter facilitado o aumento do volume-livre das membranas aumentando a permeabilidade (MOLKI et al., 2018).

O diâmetro cinético das moléculas dos gases testados pode colaborar para os resultados de permeação (0,33 nm para o  $\text{CO}_2$  e 0,38 nm para o  $\text{CH}_4$ ), assim, o transporte desses gases através da membrana ocorre pelo mecanismo de sorção-difusão. Nesse caso, pode-se observar que a permeabilidade do  $\text{CH}_4$  é maior que a do  $\text{CO}_2$ , pois a afinidade do  $\text{CH}_4$  com o polímero da membrana é maior do que com o  $\text{CO}_2$ , assim a membrana é mais seletiva ao  $\text{CH}_4$  do que ao  $\text{CO}_2$ . Segundo Scholes, Stevens e Kentish (2012) a separação não é dependente apenas do tamanho molecular, mas também da interação química entre os gases e o polímero.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados da seletividade das membranas em relação aos gases testados para ambas as técnicas de obtenção das membranas. Para todos os resultados apresentados foi observado uma maior retenção do  $\text{CO}_2$  pelas membranas. A membrana PU-10IP, na pressão transmembrana de 200 e 250 kPa, não apresentou fluxo de permeado para o  $\text{CO}_2$ , enquanto que a permeabilidade ao  $\text{CH}_4$  foi de 20 e 29 Barrer. Nessas condições verificamos uma alta afinidade da membrana testada à passagem do gás  $\text{CH}_4$ . Ao observar a membrana PU-5IP, com espessura menor, foi verificada o aumento da passagem do  $\text{CO}_2$  através da membrana. As membranas PO5-10EV e PO10-5EV apresentaram os melhores resultados de seletividade. Essas membranas, quando testadas à pressão de 200, 250 e 300 kPa, não apresentaram fluxo de permeado para o  $\text{CO}_2$ , todavia demonstraram afinidade à passagem do  $\text{CH}_4$ .

**Tabela 6.** Seletividade dos gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ( $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ ), para as membranas obtidas por imersão-precipitação.

Membrana	Seletividade por pressão aplicada (10 <sup>-5</sup> Pa)								
	6,00	5,50	5,00	4,50	4,00	3,50	3,00	2,50	2,00
PU-5IP	1,73	1,60	1,67	1,86	2,00	1,83	2,00	1,80	2,25
PU-10IP	2,14	2,60	2,75	3,60	4,67	6,86	13,33	*	*
CC5-5IP	2,00	1,87	1,92	1,83	1,82	2,00	1,87	1,71	1,83
CC5-10IP	1,65	1,69	1,76	1,74	1,82	1,77	1,79	1,80	1,83
CC10-5IP	1,87	1,78	1,76	1,83	1,76	1,87	2,00	2,17	2,36
CC10-10IP	2,33	2,17	2,00	2,20	2,00	2,00	1,80	2,25	2,25
PO5-5IP	2,50	2,46	2,50	2,33	2,17	2,09	2,00	2,20	2,22
PO5-10IP	2,57	2,67	3,00	3,50	3,71	3,43	3,67	4,00	4,50
PO10-5IP	1,67	1,66	1,57	1,70	1,67	1,63	1,75	1,85	1,91
PO10-10IP	2,33	2,17	2,00	2,20	2,00	2,00	1,80	2,25	2,25

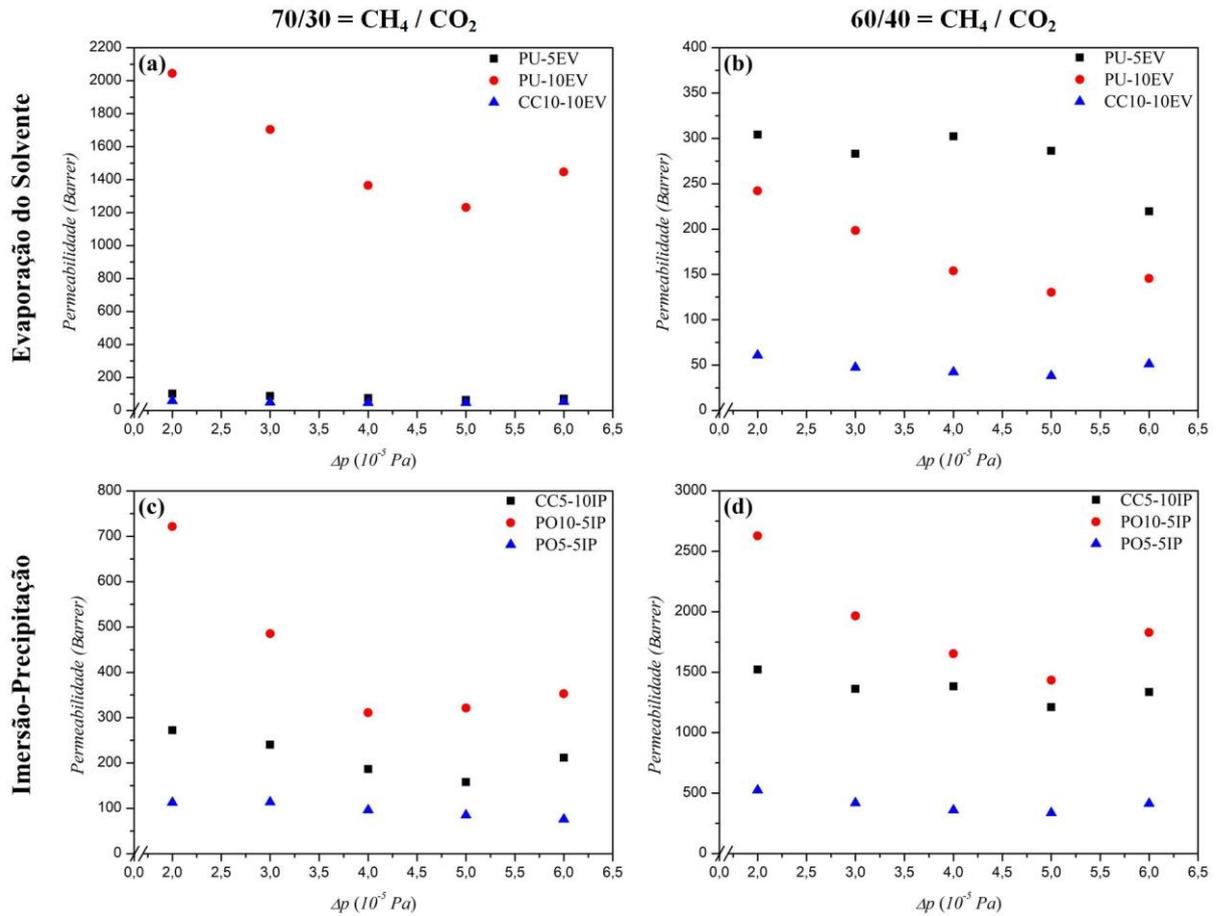
**Tabela 7.** Seletividade dos gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ( $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ ), para as membranas obtidas por evaporação do solvente.

Membrana	Seletividade por pressão aplicada (10 <sup>-5</sup> Pa)								
	6,00	5,50	5,00	4,50	4,00	3,50	3,00	2,50	2,00
PU-5EV	1,68	1,65	1,60	1,69	1,64	1,78	1,62	1,57	1,80
PU-10EV	2,75	3,17	3,64	4,09	4,33	4,13	4,29	4,50	6,75
CC5-5EV	4,00	3,71	4,00	4,40	5,00	5,14	5,33	4,80	16,00
CC5-10EV	1,71	1,83	2,00	2,50	6,00	6,00	7,20	6,40	6,40
CC10-5EV	3,67	4,00	4,50	5,14	5,14	6,00	6,00	6,00	6,00
CC10-10EV	3,00	3,14	2,86	3,00	2,67	2,80	3,00	2,50	2,67
PO5-5EV	3,00	3,00	2,45	2,18	2,33	3,00	2,50	3,00	3,00
PO5-10EV	2,20	2,57	3,20	3,50	5,00	8,00	*	*	**
PO10-5EV	2,25	2,33	3,00	4,80	7,50	9,33	*	*	*
PO10-10EV	1,86	1,83	2,00	2,57	2,67	2,80	3,50	4,00	4,00

\* As membranas não apresentaram fluxo de permeado para o gás CO<sub>2</sub>.

\*\* Ambos os gases não apresentaram fluxo de permeado.

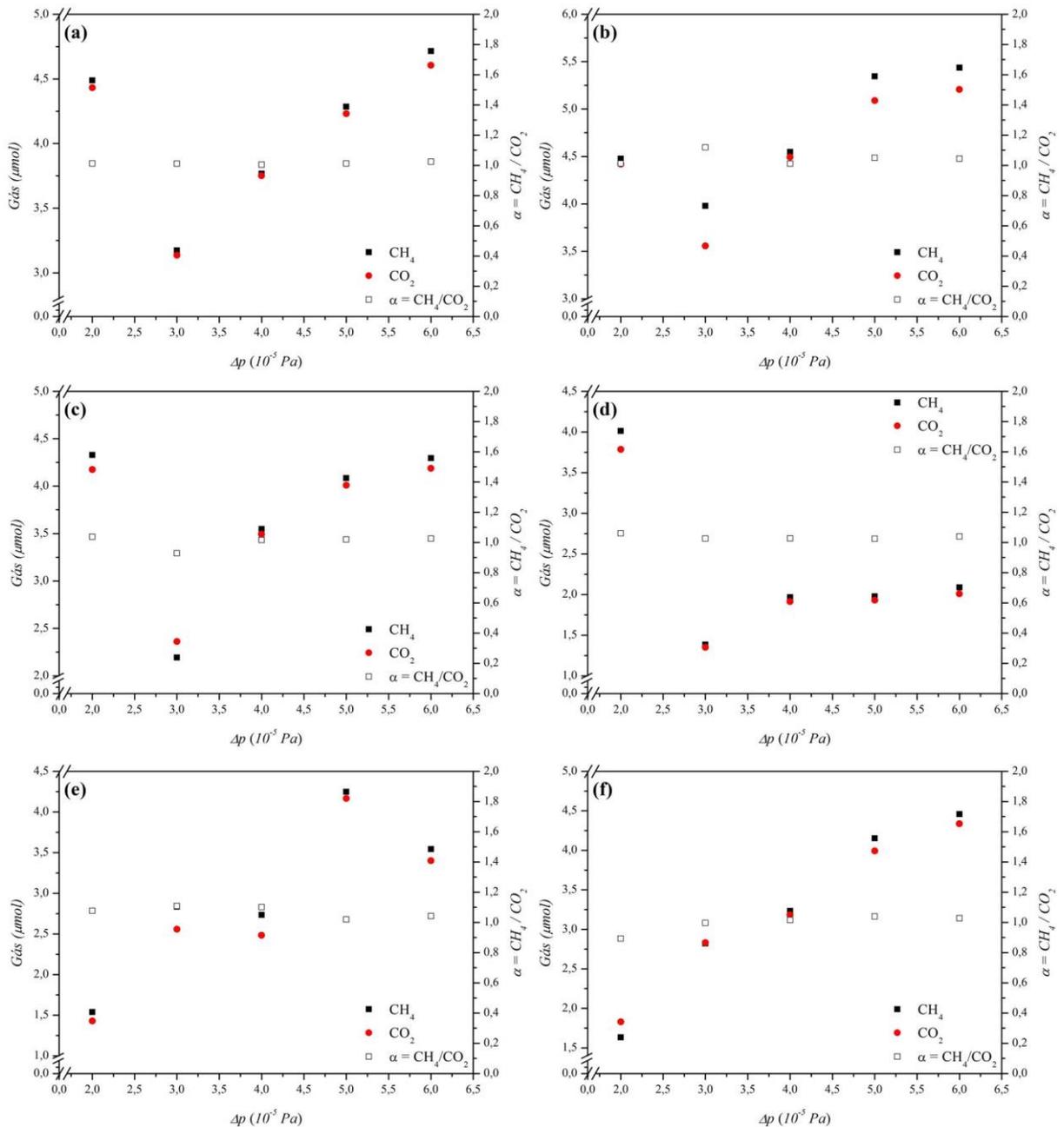
A Figura 23 apresenta os resultados obtidos da permeabilidade em Barrer para as membranas que apresentaram as melhores seletividades em relação aos gases puros. As membranas avaliadas foram PU-5EV, PU-10EV, CC10-10EV, CC5-10IP, PO10-5IP e PO5-5IP.



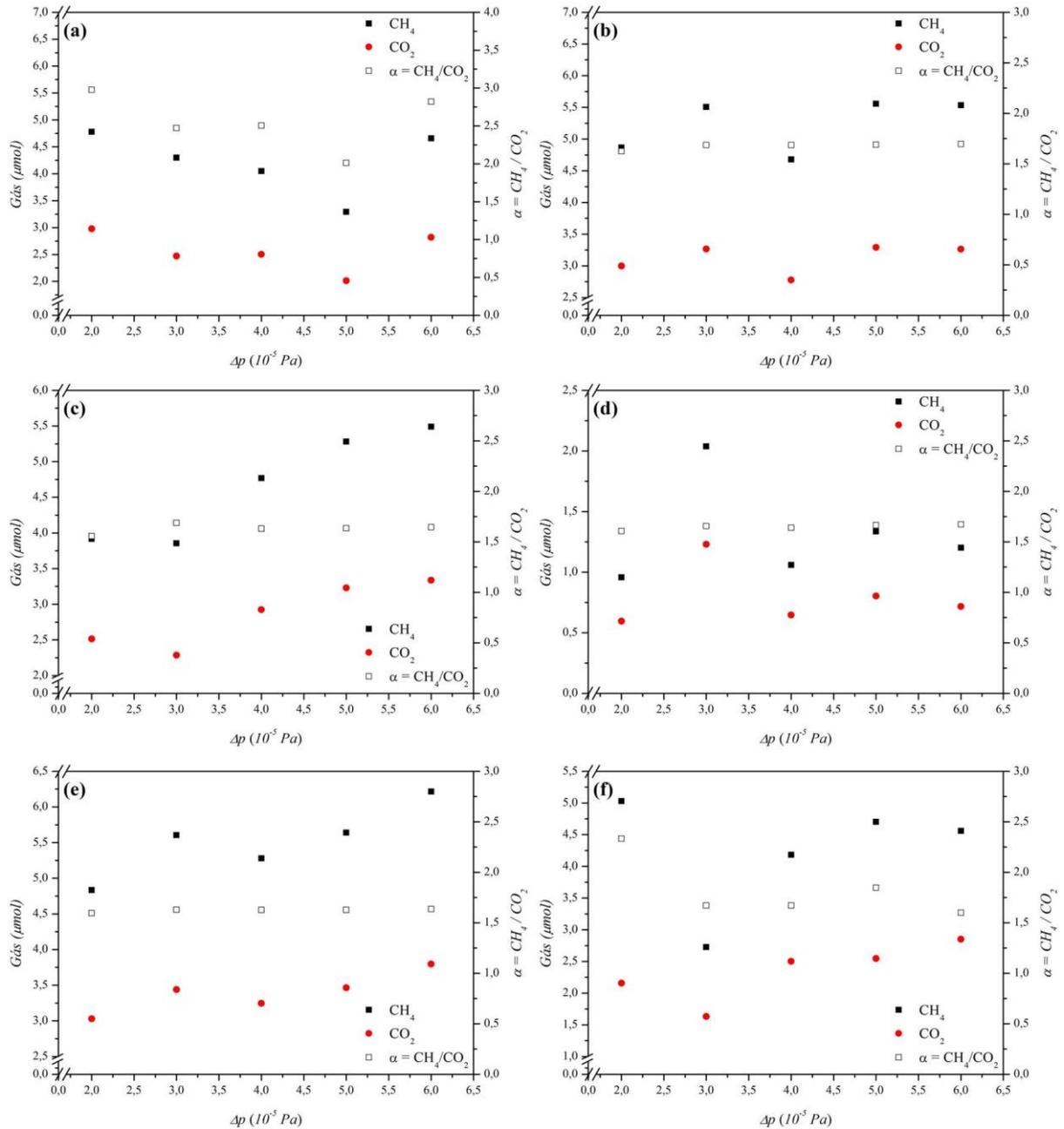
**Figura 23.** Permeabilidade em Barrer para as membranas testadas com as misturas dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nas concentrações de 70 e 30% e 60 e 40%, respectivamente. (a) membranas PU-5EV, PU-10EV e CC10-10EV testadas com a mistura na concentração de 70 e 30%, (b) membranas PU-5EV, PU-10EV e CC10-10EV testadas com a mistura na concentração de 60 e 40%, (c) membranas CC5-10IP, PO10-5IP e PO5-5IP testadas com a mistura na concentração de 70 e 30% e (d) membranas CC5-10IP, PO10-5IP e PO5-5IP testadas com a mistura na concentração de 60 e 40%.

A permeabilidade diminui com o aumento da pressão aplicada e este comportamento pode estar relacionado com a saturação da superfície das membranas com as moléculas dos gases, devido aos fenômenos de adsorção dos gases ao material polimérico e as limitações do tamanho de poro. Esse fenômeno pode ser atribuído ao efeito de adsorção do tipo Langmuir, no qual os coeficientes de adsorção diminuem com o aumento da pressão relativa, além do efeito do peneiramento molecular (YOSHIMUNE; HARAYA, 2013). A permeabilidade para a membrana PU-5EV, para a mistura dos gases de 70/30, foi de 2044 Barrer em uma pressão aplicada de 200 kPa e decaiu para 1446 Barrer quando aplicada uma pressão de 600 kPa. A membrana CC5-10IP apresentou em 200 kPa uma permeabilidade de 272 Barrer e decaiu para 211 Barrer quando aplicada uma pressão de 600 kPa, para a mesma mistura dos gases testados. O mesmo comportamento foi observado nas demais membranas testadas com as misturas de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados da quantidade de gás em  $\mu\text{mol}$  presente no permeado para as membranas PU-5EV, PU-10EV, CC10-10EV, CC5-10IP, PO10-5IP e PO5-5IP. Ainda, pode ser verificada a seletividade de cada membrana testada em relação as duas misturas dos gases utilizadas para os ensaios de permeação.



**Figura 24.** Quantidade de gás e seletividade dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  após o processo de permeação para a mistura dos gases de 60 e 40%, respectivamente, para as membranas (a) CC5-10IP, (b) PO10-5IP, (c) PO5-5IP, (d) PU-5EV, (e) PU-10EV e (f) CC10-10EV.



**Figura 25.** Quantidade de gás e seletividade dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  após o processo de permeação para a mistura dos gases de 70 e 30%, respectivamente, para as membranas (a) CC5-10IP, (b) PO10-5IP, (c) PO5-5IP, (d) PU-5EV, (e) PU-10EV e (f) CC10-10EV.

A quantidade em micromolar dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  contidos no permeado foi próximo para as membranas testadas quando utilizado a mistura 60/40% dos gases, resultando em um coeficiente de seletividade próximo de 1. Todavia, para a mistura 70/30% foi verificado um distanciamento da diferença em micromolar dos gases resultando em coeficientes de seletividade maiores que 2. A membrana CC5-10IP apresentou um coeficiente de 2,97 quando aplicada uma pressão transmembrana de 200 kPa. Por outro lado, a membrana CC10-10EV apresentou uma seletividade de 2,33 para mesma pressão aplicada. A seletividade aos gases

testados não variou com o incremento da pressão aplicada. Como já mencionado, os resultados indicam uma maior seletividade ao gás  $\text{CH}_4$ , sugerindo que a membrana proposta pode atuar na captura de  $\text{CO}_2$  de misturas gasosas de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, o comportamento da permeabilidade e seletividade de membranas de poliuretano reforçadas com carbonato de cálcio e pó de ostras foi investigado utilizando os gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os gases testados representam uma das principais preocupações para sustentabilidade do planeta, pois esses contribuem para o aumento do efeito estufa. As membranas foram obtidas com sucesso por dois métodos distintos, imersão-precipitação e evaporação do solvente.

As imagens de MEV revelaram uma estrutura densa para as membranas, com alguns vazios atribuídos à presença dos aditivos CaCO<sub>3</sub> e pó de ostras. A composição das membranas foi avaliada por FTIR e revelou que não houve mudança significativa nos grupamentos funcionais característicos do PU.

As mudanças mais significativas nas membranas promovidas pelo processo de produção adotado foram observadas por DSC com alteração da estrutura cristalina do polímero, identificada no evento de fusão e conformada pela mudança da cristalização no resfriamento. Essa cristalinidade pode ter dificultado os processos de permeação, pois, quanto mais cristais, mais barreiras.

Os resultados da permeação de gás indicaram que o mecanismo de solubilidade foi dominante no transporte de gás através das membranas preparadas. De forma geral, as membranas apresentaram maior afinidade a passagem do gás metano através das membranas. Ao adicionar os aditivos na matriz polimérica das membranas de poliuretano foi verificado o aumento da permeabilidade das membranas, que pode ser atribuído ao aumento do volume livre das membranas. A membrana PU-10IP não apresentou fluxo de permeado para o CO<sub>2</sub> em pressões menores enquanto que a permeabilidade ao CH<sub>4</sub> foi de 20 e 29 Barrer. A melhor seletividade foi para as membranas PO5-10EV e PO10-5EV, com permeabilidade de zero Barrer para CO<sub>2</sub> nas menores pressões.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuras pesquisas sobre o assunto deste trabalho, algumas etapas são sugeridas:

Devido à grande variedade de poliuretanos existentes, outros poliuretanos promissores poderiam ser selecionados para investigar suas propriedades nos processos separação de gases;

Investigar o uso destas membranas para outros tipos de separação de gases como por exemplo  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ ;

Utilizar outras concentrações de carbonato de cálcio e pó de ostras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEWOLE, J. K. et al. Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 46–65, 2013.
- AHMADIZADEGAN, Hashem et al. Polyimide-TiO<sub>2</sub> nanocomposites and their corresponding membranes: Synthesis, characterization, and gas separation applications. **Solid State Sciences**, v. 89, p. 25-36, 2019.
- AMBROSI, Alan. **Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases**. 2012. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2012.
- AMEDI, Hamid Reza; AGHAJANI, Masoud. Gas separation in mixed matrix membranes based on polyurethane containing SiO<sub>2</sub>, ZSM-5, and ZIF-8 nanoparticles. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 35, p. 695-702, 2016.
- AMERI, Elham et al. Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membranes by alumina nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 479, p. 11-19, 2015.
- AMIRKHANI, Farid; HARAMI, Hossein Riasat; ASGHARI, Morteza. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixed gas separation using poly(ether-*b*-amide)-ZnO nanocomposite membranes: Experimental and molecular dynamics study. **Polymer Testing**, v. 86, p. 106464, 2020.
- ARAMYAN, Sina Matavos; JAZEBIZADEH, Mohammad Hossein; BABAEI, Shahriar. Investigating CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeation properties of two new types of nanocomposite membranes: Polyurethane/silica and polyesterurethane/sílica. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 21, 2020.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2 ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
- BAKER, R.W. **Membrane Technology and Applications**, 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- BARBOSA, Elaine M. et al. Avaliação das Propriedades de Barreira de Membranas Obtidas a partir de Dispersões Aquosas à Base de Poliuretanos e Argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, p. 94-100, 2014.
- BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. Membrane gas separation: a review/state of the art. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 4638-4663, 2009.
- BESSLER, Karl E.; RODRIGUES, Laécio C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, v. 31, p. 178-180, 2008.
- BISOTO, Tatiana. **Preparação e caracterização de membranas cerâmicas compostas**

**tubulares para aplicação na separação e gases.** 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Caxias do Sul, 2014.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2004.

CASTEL, Christophe et al. Steady vs unsteady membrane gas separation processes. **Chemical Engineering Science**, v. 183, p. 136-147, 2018.

CHEN, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, v. 5, p. 24399-24448, 2015.

COELHO, S.T.; MARTINS, O.S.; ABREU, F.C. Políticas públicas para a Energia: Desafios para o próximo quadriênio 31 de maio de a 02 de junho de 2006 Brasília – DF. p. 5, 2006.

DELPECH, Marcia C.; MIRANDA, Gisele S. Waterborne polyurethanes: influence of chain extender in ftir spectra profiles. **Central European Journal of Engineering**, v. 2, p. 231-238, 2012.

DICKHOUT, J. M. et al. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 523–534, 2017.

DURÁN, Nelson; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; MORAIS, Paulo Cezar de. **Nanotecnologia:** introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2012.

ESMAIELZADEH, Sheida; AHMADIZADEGAN, Hashem. Preparation and characterization of novel polyimide/functionalized ZnO bionanocomposite for gas separation and study of their antibacterial activity. **Solid State Sciences**, v. 78, p. 46-57, 2018.

FAKHAR, Afsaneh et al. Association of hard segments in gas separation through polyurethane membranes with aromatic bulky chain extenders. **Journal of Membrane Science**, v. 574, p. 136-146, 2019.

FENG , X.; HUANG, Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. **Industrial and Engineering of Chemistry Research**, v. 36, p. 1048–1066, 1997.

FOSI-KOFAL, M. et al. PVDF/CaCO<sub>3</sub> composite hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> absorption in gas–liquid membrane contactor. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 31, p. 428-436, 2016.

GALIZIA, Michele et al. Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. **Macromolecules**, v. 50, p. 7809-7843, 2017.

GEORGE, Gigi et al. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. **Separation and Purification Technology**, v.158, p. 333-356, 2016.

GHEIMASI, Keivan Mohammad; BAKHTIARI, Omid; AHMADI, Mojtaba. Preparation and

- characterization of MWCNT-TEPA/polyurethane nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Experimental and modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 133, p. 222-234, 2018.
- GRACIOLI, Emanuelli Lourenço Cabral. **Desenvolvimento de membranas de poliuretano com rapamicina e seu potencial uso em regeneração vascular**. 2016. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Porto Alegre, 2016.
- GRADINARU, Luiza Madalina et al. Durability of polyurethane membranes in artificial weathering environment. **Polymer Testing**, v. 80, p. 106144, 2019.
- GRAHAM, T. Notice of the singular inflation of a bladder. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 9, 1995.
- GUGLIUZZA, A; BASILE, A. **Membranes for Clean and Renewable Power Applications**. 1 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.
- HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HADIKO, G. et al. Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method. **Materials Letters**, v. 59, p. 2519 – 2522, 2015.
- HAMESTER, Michele Regina Rosa. **Caracterização do carbonato de cálcio obtido de cascas de mariscos e incorporação em polipropileno**. 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Tupy, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Joinville, 2010.
- HAMESTER, M. R. R.; BECKER, D. Obtenção de carbonato de cálcio a partir de conchas de mariscos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19, 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão, 2010.
- HASEBE, Shoichi et al. CO<sub>2</sub> separation of polymer membranes containing silica nanoparticles with gas permeable nano-space. **Journal of Membrane Science**, v. 536, p. 148-155, 2017.
- HASSANAJILI, Shadi; SAJEDI, Mohammad Taghi. Fumed silica/polyurethane nanocomposites: effect of silica concentration and its surface modification on rheology and mechanical properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 25, p.697-710, 2016.
- HOLDA, Agnieszka K., VANKELECOM, Ivo F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, 2015.
- HOU, Deyin et al. Effects of calcium carbonate nano-particles on the properties of PVDF/nonwoven fabric flat-sheet composite membranes for direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 347, p. 25-35, 2014.
- INGOLE, Pravin G. et al. Role of functional nanoparticles to enhance the polymeric

membrane performance for mixture gas separation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, p. 5-15, 2017.

ISFAHANI, A. P. et al. Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membrane by epoxy nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p. 67-72, 2016.

ISMAIL, A.; DAVID, L. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 193, p. 1–18, 2001.

JAVAID, A. Membranes for solubility-based gas separation applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 112, p. 219-226, 2005.

JOSHI, Mangala; ADAK, Bapan; BUTOLA, B. S. Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications. **Progress in Materials Science**, v. 97, p. 230-282, 2018.

JUNIOR, E. A. de O. et al. Casca de ovo de galinha caipira (*Gallus Gallus Domesticus*), como fonte de carbonato de cálcio para produção de biomateriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal. **Anais...** Natal, 2016.

KAGRAMANOV, G. G.; FARNOSOVA, E. N. Scientific and Engineering Principles of Membrane Gas Separation Systems Development. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 51, p. 38-44, 2017.

KARIMI, Mohammad Bagher; KHANBABAEI, Ghader; SADEGHI, Gity Mir Mohamad. Vegetable oil-based polyurethane membrane for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 527, p. 198-206, 2017.

KARIMI, Mohammad Bagher; HASSANAJILI, Shadi. Short fiber/polyurethane composite membrane for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 543, p. 40-48, 2017.

KHALIL, H. P. S. A. et al. Microbial-induced CaCO<sub>3</sub> filled seaweed-based film for green plasticulture application. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 150-163, 2018.

KIM, K. et al. Hollow fiber membrane process for the pretreatment of methane hydrate from landfill gas. **Fuel Processing Technology**, v. 121, p. 96–103, 2014.

LEE, Soonjae; CHOI, Jae-Woo; LEE, Sang-Hyup. Separation of greenhouse gases (SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) in an industrial flue gas using pilot-scale membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 148, p. 15-24, 2015.

LI, Shiguo et al. Hemocytes participate in calcium carbonate crystal formation, transportation and shell regeneration in the pearl oyster *Pinctada fucata*. **Fish & Shellfish Immunology**, v. 51, p. 263-270, 2016.

LIU, Lin et al. Fabrication and evaluation of polyurethane-based asymmetric membranes. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 1902-1910, 2013.

- MENG, Yuan et al. Calcium carbonate unit realignment under acidification: A potential compensatory mechanism in an edible estuarine oyster. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 141-149, 2019.
- MOLKI, Banafsheh et al. Mixed matrix membranes of polyurethane with nickel oxide nanoparticles for CO<sub>2</sub> gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 588-601, 2018.
- MONSEFI, Manijeh Azari et al. Polyurethane Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: A Systematic Study on Effect of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of Membrane Science & Research**, v. 5, p. 33-43, 2019.
- MOREIRA, Gabriela Fernandes. **Membranas tipo fibras ocas de carbono a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP para separação de gases em escala molecular e altas temperaturas**. 2008. 165 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2008.
- MORENO, Francisco M. B et al. Physicochemical comparison of precipitated calcium carbonate for different configurations of a biogas upgrading unit. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, p. 2256-2262, 2019.
- MOZAFFARI, Vahid et al. Gas separation properties of polyurethane/poly(ether-block-amide) (PU/PEBA) blend membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 185, p. 202-214, 2017.
- MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2.ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA; 1996.
- NATH, K. **Membrane Separation Processes**. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2011.
- NOROUZBAHARI, Somayeh; GHARIBI, Reza. An investigation on structural and gas transport properties of modified cross-linked PEG-PU membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Reactive and Functional Polymers**, v. 151, p. 104585, 2020.
- NUNES, S.P.; PEINEMANN, K. V. **Membrane Technology in the chemical industry**. Alema: 2001.
- OLIVEIRA, Daniela Romão de. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica**. 2012. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2012.
- ORAL, Ç. M. et al. Synthesis of calcium carbonate microspheres via inert gas bubbling for orthopedic applications. **Ceramics International**, 2019.
- PABBY, A. K.; RIZVI, S.S.H.; SASTRE, A.M. **Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications**. CRC Press, 2009.

- PEISINO, Allan Luppi. **Membranas anisotrópicas densas para remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2009.
- POLLO, L. D. et al. Polymeric membranes containing silver salts for propylene/propane separation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 307-314, 2012.
- PRATIBHA, Pandey; CHAUHAN, R.S. Membranes for gas separation. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 853-893, 2001.
- PRITCHARD, G. **Plastics Additives: Rapra Market Report**, 2005.
- REZENDE, Carolina Guedes Fioravante; BORGES, Cristiano Piacsek; HABERT, Alberto Cláudio. Sorption of propylene and propane in polyurethane membranes containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, 2016.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1633-645, 2011.
- SÁ, M. D. de et al. Análise química, térmica e morfológica de compostos obtidos com PEEK/CaCO<sub>3</sub>. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, p. 49-53, 2016.
- SADEGHI, Morteza et al. Gas separation properties of polyether-based polyurethane–silica nanocomposite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 376, p. 188-195, 2011a.
- SADEGHI, Morteza et al. The effect of urethane and urea content on the gas permeation properties of poly(urethane-urea) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 354, p. 40-47, 2010.
- SADEGHI, Morteza et al. Study on the morphology and gas permeation property of polyurethane membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 385-386, p. 76-85, 2011b.
- SCHOLES, C. A. et al. CO<sub>2</sub> capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 739–755, 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, Colin A.; STEVENS, Geoff W.; KENTISH, Sandra E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. **Fuel**, v. 96, p. 15-28, 2012.
- SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 1.ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, USA, 1995.
- SEMSARZADEH, Mohammad Ali et al. The effect of hard segments on the gas separation properties of polyurethane membranes. **Iranian Polymer Journal**, v. 16, p.819-827, 2007.
- SHUI, Miao. Polymer surface modification and characterization of particulate calcium

carbonate fillers. **Applied Surface Science**, v. 220, p. 359-366, 2003.

SILVA, Denyo et al. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v. 33, p. 1053-1058, 2010.

SILVA, Raissa Caputo Domingues da. **Difusão de gases em membranas densas via simulação molecular**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2013.

SODEIFIAN, Gholamhossein et al. Polyurethane-SAPO-34 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 322-334, 2019.

THRIVENI, T. et al. Synthesis of nano precipitated calcium carbonate by using a carbonation process through a closed loop reactor. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 68, p. 131-137, 2016.

TILAHUN, E. et al. Performance of polydimethylsiloxane membrane contactor process for selective hydrogen sulfide removal from biogas. **Waste Management**, v. 61, p. 250–257, 2017.

TRENTIN, Vânia Maria. **Aplicação da tecnologia de membranas poliméricas para purificação de biogás**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, Caxias do Sul, 2017.

VIANNA, Marco Tadeu Gomes; MARQUES, Marcia; BERTOLINO, Luiz Carlos. Sun coral powder as adsorbent: Evaluation of phosphorus removal in synthetic and real wastewater. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 13-22, 2016.

VITAL, J.; SOUSA, J. M. **Polymeric membrane for membrane reactors**. Handbook Cap. 1, Woodhead Publishing Limited, 2013.

WANG, L. K. et al. **Membrane and desalination technologies**. Springer, 2008.

YANG, Liangcheng et al. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1133-1152, 2014.

YOSHIMUNE, Miki; HARAYA, Kenji. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixed Gas Separation Using Carbon Hollow Fiber Membranes. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1109-1116, 2013.

YU, Shuwen et al. High-performance microporous polymer membranes prepared by interfacial polymerization for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 573, p. 425-438, 2019.

YUAN, G. et al. The synthesis of calcium carbonate microparticles with multiple morphologies through self-assembly method. **Powder Technology**, v. 284, p.253–256, 2015.

ZHANG, Ruiyang et al. Study on ultrasonic techniques for enhancing the separation process

of membrane. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 55, p. 341-347, 2019.

ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 84–107, 2013.

ZORNOZA, Beatriz; TÉLLEZ, Carlos; CORONAS, Joaquín. Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 368, p. 100-109, 2011.