



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Instituto de Química

QUÍMICA TECNOLÓGICA

SABRINA BRAGANÇA NOVAES SAMMOUR

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A
PARTIR DE PDMS/POLIURETANO PARA SEPARAÇÃO DE CO₂/N₂**

BRASÍLIA

2023

SABRINA BRAGANÇA NOVAES SAMMOUR

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A
PARTIR DE PDMS/POLIURETANO PARA SEPARAÇÃO DE CO₂/N₂**

Trabalho apresentado a Universidade de Brasília,
Campus Darcy Ribeiro, como requisito para obtenção
do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Alysson Martins Almeida Silva
Coorientadora: Dr^a. Camila de Lima Ribeiro

BRASÍLIA

2023

À minha família, pelo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, eu agradeço a Deus por todas as oportunidades que me fizeram chegar até aqui e por todas as pessoas que Ele colocou em minha trajetória para que tudo fosse possível. Agradeço a Nossa Senhora por ter me acolhido em seu manto e me socorrido nos momentos mais difíceis.

Faço um agradecimento especial aos meus pais, Ana Lucia e Camil, por me amarem, cuidarem e me fornecerem uma base sólida para que eu pudesse percorrer o caminho que eu escolhi. Lembro exatamente de todos os ensinamentos passados durante minha vida. Amo vocês.

Não poderia deixar de agradecer a minha irmã Jamille, que esteve comigo em todas as etapas e foi minha companheira e melhor amiga, me fazendo crescer e persistir. Eu amo você. Ao tio, Romulo, por todas as vezes que me ajudou e me acompanhou. Meus sinceros agradecimentos.

Agradeço de todo coração a minha coorientadora, Camila de Lima, que me deu a oportunidade, quando mais precisava, de me desenvolver, e conhecer e trabalhar com o professor Alysson, que também foi especial em minha jornada, me acolhendo de maneira tão carinhosa em sua equipe. Obrigada pela amizade, companheirismo, ensinamentos e paciência nesta etapa.

Aos membros do LMCNano, Amanda e Carlos, que foram amigos e professores, me auxiliando e ensinando, não só academicamente. Em especial, eu agradeço ao Claudio por toda amizade e o auxílio na parte técnica e desenvolvimento de materiais indispensáveis para o andamento do projeto. Agradeço também ao Rodrigo e ao professor Daniel Athayde, pela paciência e auxílio nas análises e a professora Kátia Cecília de Souza Figueiredo pela disponibilização do equipamento e gases de permeação. Muito obrigada.

Agradeço a Petronas pelo apoio financeiro.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a mim mesma por não ter desistido, mesmo com as dificuldades enfrentadas no caminho, por ter se mantido forte e por ter sempre o feito o melhor que pude durante o processo. Obrigada pelo esforço.

"Não creio que haja uma emoção mais intensa para um inventor do que ver suas criações funcionando. Essas emoções fazem você esquecer de comer, de dormir, de tudo." – Nikola Tesla

RESUMO

A separação de gases por membranas poliméricas têm sido tema de diversas pesquisas, a fim de otimizar o processo, diminuir os custos e quantidade de resíduos gerados. Essas têm se destacado por competir de maneira bem-sucedida com outros sistemas de separação de gases bem estruturados, como a destilação criogênica, absorção e adsorção com oscilação de pressão. Nesse contexto, o presente trabalho propõe a fabricação de membranas de mistura polimérica compostas por diferentes proporções de PDMS e poliuretano para separação da mistura gasosa CO₂/N₂. A caracterização das membranas foi realizada por MEV mostrando um material homogêneo e denso. Espectros de FTIR evidenciaram os principais grupos funcionais dos polímeros e mostrando que não houve ligação química entre ambos. Além disso, as membranas de PDMS:PU apresentaram início de degradação um pouco acima dos 300°C, resultado obtido através da técnica de TG. Para obter a permeabilidade e a seletividade das membranas, realizou-se os testes de permeação, em escala de bancada, utilizando os gases puros aplicados à membrana de forma separada. A partir desses dados foi possível comparar os resultados da membrana de PDMS puro com as obtidas da mistura de PDMS:PU em diferentes proporções. A adição de poliuretano ao PDMS fez com que a seletividade CO₂/N₂ (4,6 – 5,7) e a permeabilidade ao CO₂ aumentassem (1356–1451 Barrer), mostrando resultados de melhoramento em comparação ao PDMS quando os resultados são expostos no Limite Superior de Robeson.

Palavras-chave: Membranas Poliméricas, PDMS, Poliuretano, Separação, CO₂ e N₂

ABSTRACT

The separation of gases through polymeric membranes has been the subject of various research endeavors aimed at optimizing the process, reducing costs, and minimizing generated waste. These membranes have stood out by successfully competing with other well-established gas separation systems such as cryogenic distillation, absorption, and pressure swing adsorption. In this context, the present study proposes the fabrication of polymeric blend membranes composed of different proportions of PDMS and polyurethane for separating the CO₂/N₂ gas mixture. The characterization of the membranes was conducted using MEV, demonstrating a homogeneous and dense material. FTIR spectra highlighted the main functional groups of the polymers, indicating no chemical bonding between them. Furthermore, the PDMS:PU membranes exhibited onset degradation slightly above 300°C, as determined by the TG technique. To evaluate the permeability and selectivity of the membranes, permeation tests were performed on a bench scale using pure gases applied separately to the membrane. Based on these data, it was possible to compare the results of the pure PDMS membrane with those obtained from the PDMS:PU mixture in different proportions. The addition of polyurethane to PDMS increased the CO₂/N₂ selectivity (4.6–5.7) and CO₂ permeability (1356 – 1451 Barrer), demonstrating improved results compared to PDMS when plotted in the Upper Bounds of Robeson.

Keywords: Polymeric Membranes, PDMS, Polyurethane, Separation, CO₂ and N₂

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das reações de síntese do pré-polímero e da obtenção do poliuretano através da cura com um diol.....	13
Figura 2 - Formação de uretano e representação de segmentos moles e duros de PU	14
Figura 3 - Polidimetilsiloxano (PDMS)	15
Figura 4 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas	17
Figura 5 - Esquema do processo de separação de gases por membranas	19
Figura 6 - Processos de separação por membranas	20
Figura 7 - Diagramas esquemáticos dos modos Dead-end e Cross-Flow, e seus efeitos no fluxo de permeado a na altura da torta	20
Figura 8 - Correlação do Limite superior para separação da mistura gasosa CO ₂ /N ₂	25
Figura 9 - Formas de Teflon.....	28
Figura 10 - Membranas Fraturadas e Revestidas em Ouro.....	29
Figura 11 - Micrografias (MEV) das Superfícies das Membranas (A) PDMS (B) PU (C) 95:5 m/m (D) 90:10 m/m e (E) 85:15 m/m	34
Figura 12 - Micrografias (MEV) das Laterais das Membranas (A) PDMS (B) PU (C) 95:5 m/m (D) 90:10 m/m e (E) 85:15 m/m	35
Figura 13 - Espectro de FTIR de 400 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹ do Poliuretano	36
Figura 14 - Espectro de FTIR na Faixa de 400 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹ para (a) a membrana de Poliuretano puro secas em diferentes temperaturas e (b) para o Componente A do Poliuretano	37
Figura 15 - Espectro de FTIR de 400 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹ do PDMS.....	38
Figura 16 - Espectro de FTIR de 400 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹ (A) das Membranas Produzidas pela Mistura dos Polímeros e (B) das membranas de PU e PDMS puro, e da mistura PDMS:PU 85:15 m/m.....	39
Figura 17 - Termograma do PDMS	40
Figura 18 - Despolimerização do PDMS	41
Figura 19 - Termograma do Poliuretano.....	41
Figura 20 - Termograma das Membranas de Misturas Poliméricas.....	42

Figura 21 - Gráfico de Pressão de Saída em Função do Tempo para a Membrana de PDMS para o N ₂	43
Figura 22 - Gráfico de Permeabilidade de N ₂ e CO ₂ para a Membrana de PDMS....	44
Figura 23 - Gráfico de Pressão de Saída em Função do Tempo para a Membrana de PDMS:PU (95:5 m/m) para o N ₂	46
Figura 24 - Gráfico de Pressão de Saída em Função do Tempo para a Membrana de PDMS:PU (90:10 m/m) para o N ₂	47
Figura 25 - Gráfico de Comparação entre a Permeação das Membranas.....	48
Figura 26 - Gráfico de Comparação entre a Seletividade das Membranas.....	49
Figura 27 - Coleta de Dados pelo WebPlotDigitizer	49
Figura 28 - Limite Superior	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO₂	Dióxido de Carbono
FTIR	Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier
GN	Gás Natural
GNL	Gás Natural Liquefeito
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N₂	Nitrogênio
NCO	Isocianato
NO₂	Óxido Nitroso
O₂	Oxigênio
OH	Hidroxila
PDMS	Polidimetilsiloxano
PSM	Processo de Separação por Membranas
PU	Poliuretano
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	8
1.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA.....	9
1.3 OBJETIVO GERAL.....	10
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
1.5 JUSTIFICATIVA.....	11
2 REVISÃO TEÓRICA	11
2.1 MATERIAL POLIMÉRICO.....	11
2.1.1 Poliuretano	12
2.1.2 Polidimetilsiloxano (PDMS).....	14
2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	15
2.2.1 Morfologia de Membranas Poliméricas	16
2.3.1 Transporte de Gás Através de Membranas Poliméricas	21
2.3.2 Modelagem do Limite Superior de Membranas para Separação de Gases	24
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	25
2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	25
2.4.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	25
2.4.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	26
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
3.1 MATERIAIS	27
3.1.1 Gases de Permeação	27
3.1.2 Poliuretano	27
3.1.2 Polidimetilsiloxano (PDMS).....	27
3.2 FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	29
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	30
3.4 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 CARACTERÍSTICAS VISUAIS DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS	32
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	33

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	40
4.3 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO	43
4.3.1 Membrana de Polidimetilsiloxano (PDMS)	43
4.3.2 Membrana de Poliuretano (PU)	45
4.3.3 Membranas da mistura polimérica PDMS e PU	45
4.3.6 Limite Superior de Robeson	49
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
BIBLIOGRAFIA.....	53

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento exponencial do uso de combustíveis fósseis e da industrialização, a liberação de gases resultantes da combustão para a atmosfera está cada vez maior. Entre eles, estão o N_2 e o CO_2 , com cerca de 75% e 16%, respectivamente, da composição dessa mistura gasosa. O CO_2 é um dos gases responsável pela existência de vida na Terra, devido a sua contribuição na fotossíntese, e é encontrado em concentrações mais baixas na atmosfera. Entretanto, em razão dos altos índices de emissão do mesmo, o ciclo do carbono é perturbado e, conseqüentemente, há desordens climáticas. O setor de energia tem sido um dos principais emissores de CO_2 , por causa da queima de combustíveis para a produção de energia elétrica (ZHAO et al., 2016; CHEN et al., 2016; CHAWLA et al., 2019).

Como proposta para separação desses gases, as membranas poliméricas têm sido alvo de vários estudos, devido ao custo mais baixo e menor geração de resíduos. Alguns polímeros têm se destacado em pesquisas científicas e comercialização em razão de resultados promissores como membranas para separação destes gases. Entre eles estão os poliuretanos (PU's) e o poldimetilsiloxano (PDMS). O PDMS exibe propriedades únicas que surgem devido à natureza da ligação siloxano. A baixa temperatura de transição vítrea ($T_g \approx -125^\circ C$), que se torna responsável pela flexibilidade devido ao módulo de tração ($E \approx 1-3$ MPa), baixa energia livre de superfície (é hidrofóbico; possui um ângulo de molhamento de 110°), estabilidade térmica e biocompatibilidade podem ser citadas como características que fizeram com que o mercado fosse atraído por esse polímero. Além disso, a aplicabilidade do PDMS nas membranas sintéticas mostrou que o mesmo possui taxas de permeação elevadas para diversos gases. Entretanto, mesmo apresentando várias características positivas, o PDMS ainda possui fracas propriedades mecânicas e baixa seletividade em algumas misturas gasosas. Desse modo, entende-se que há a necessidade no melhoramento do material. Já os PU's têm se mostrado interessantes na área de separação de gases devido aos segmentos duros e macios de sua estrutura molecular. O segmento duro é formado pelo grupo uretano/ureia e os segmentos macios pelo grupo poliéster/poliéter, e devido à sua estrutura característica, o poliuretano tem mostrado sua resistência mecânica (segmento duro) e propriedades de permeação desejáveis (segmento macio). A

combinação do PDMS com o poliuretano tem atraído atenção devido às vantagens no melhoramento da estabilidade térmica, alta flexibilidade a baixas temperaturas e na resistência mecânica. Madhavan e Reddy (2006) fabricaram uma membrana a partir de uma síntese que unia o poliuretano e o PDMS, e descobriram que as membranas de película fina de PU baseadas em PDMS apresentam seletividades mais altas com permeabilidades aceitáveis para separação das misturas gasosas O_2/N_2 e CO_2/N_2 . A seletividade para a mistura O_2/N_2 está entre 2,3 e 2,5, e para CO_2/N_2 está entre 8,5 e 14,5. Na literatura, o valor de referência das membranas de PDMS puro é de 1,9 para O_2/N_2 e 7,4 - 8,6 para CO_2/N_2 (MADHAVAN et al., 2006; TALAKESH et al., 2012; PARK et al., 2002; JIANG et al., 2008; WOLF et al., 2018).

Nesse sentido, o presente trabalho se empenha na fabricação de membranas poliméricas utilizando um poliuretano comercial e PDMS como matérias-primas. A fabricação foi realizada sem a utilização de solventes externos, sem a execução de sínteses para a incorporação do PDMS no Poliuretano e em três proporções distintas (PDMS:PU 95:5 m/m, 90:10 m/m e 85:15 m/m), para a separação da mistura gasosa CO_2/N_2 .

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Tendo em vista a necessidade industrial de reduzir a emissão de gases, como o CO_2 , aumentar o poder calorífico do gás natural, gerar menos resíduos no processo de separação de gases e diminuir o custo do processo, se tem realizado muitas pesquisas utilizando membranas poliméricas. Os estudos científicos para esses materiais têm se mostrado promissores ao longo dos anos para que essa metodologia possa ser aplicada de maneira satisfatória.

Alguns polímeros, como o polidimetilsiloxano (PDMS), já são encontrados comercialmente para essa finalidade. Entretanto, ainda se trata de um material que necessita de melhoramento, visto que esse polímero possui baixa seletividade para algumas misturas gasosas. Por esse motivo, utiliza-se uma mistura polimérica para que a resposta seja mais interessante, visto que as propriedades de permeação e seletividade desses materiais são exploradas para obtenção de melhores resultados.

1.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

O CO₂ é um dos gases essenciais para todas as formas de vida, sendo essencial na fotossíntese, e existe naturalmente numa concentração relativamente pequena na atmosfera. Se trata de um dos gases do efeito estufa, que pode absorver e emitir radiação térmica em combinação com outros gases, como o óxido nitroso (N₂O) (CHAWLA et al., 2019). Entretanto, devido ao crescimento exponencial do consumo de combustíveis fósseis e da industrialização, o ciclo do carbono, que é responsável por garantir a reciclagem do carbono de maneira natural, é perturbado e, conseqüentemente, leva a ser um dos fatores do aquecimento global (CHAWLA et al., 2019).

Os gases CO₂ e N₂ podem ser encontrados em correntes de gás seco pós-combustão obtida na produção de negro de fumo, este é obtido pela combustão de um combustível sob condições redutoras. Outro exemplo de fonte de emissão de CO₂ é o setor da produção de energia que utiliza combustíveis fósseis e as queimas para produzir eletricidade. Tendo em vista que o CO₂ é uma das principais razões do aquecimento global, existe uma necessidade significativa no desenvolvimento de meios para a separação dessa espécie de outros gases de combustão (CHEN et al., 2016; CHAWLA et al., 2019).

As alterações climáticas causadas por ações antropogênicas são uma questão importante na ciência ambiental. Os resultados estão cada vez mais visíveis e negativos. Entretanto, os efeitos podem ser parcialmente atenuados através de reduções nas emissões de gases do efeito estufa. Nesse sentido, para que as preocupações ambientais sejam superadas, a comunidade científica tem pesquisado meios e novas tecnologias para que a remoção de CO₂ dos gases de combustão seja possível. Até o momento, a separação de gases por membranas tem se mostrado um método promissor para esse fim devido suas vantagens de custo e menores quantidades de resíduos gerados (POWELL et al., 2006).

Industrialmente, o CO₂ e o N₂ são contaminantes inertes presentes no gás natural (GN). Em contato com a água, gases ácidos presentes no GN, como CO₂, podem formar ácidos que corroem tubulações (responsáveis pelo transporte do gás

natural) e outros equipamentos. Além disso, o CO₂ não proporciona qualquer valor calorífico e deve ser removido para satisfazer as especificações de qualidade do GN. Em relação ao N₂, o principal fator que implica em sua remoção do GN é a redução do poder calorífico do gás. Como destacado na introdução deste trabalho, embora o nitrogênio não cause corrosões em uma planta de gás, há uma concentração máxima (6 – 18 %mol para CO₂ e N₂ de acordo com a resolução n° 6 de 2008, ANP) de N₂ para o gás natural (GNL) para evitar estratificação e capotamento do produto líquido durante o transporte (CHAWLA et al., 2019; RANGEL et al., 2005; RUFFORD et al., 2012).

1.3 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de membranas poliméricas a partir de misturas de Polidimetilsiloxano (PDMS) e Poliuretano, sem a aplicação de sínteses de incorporação e solventes externos, para separação da mistura gasosa CO₂/N₂.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De maneira específica, espera-se:

- Fabricar membranas de PDMS puro e com misturas de PDMS e poliuretano em diferentes proporções;
- Avaliar o efeito da variação da composição das membranas nas propriedades estruturais, térmicas e morfológicas;
- Realizar testes de desempenho das membranas para a separação da mistura gasosa CO₂/N₂;
- Correlacionar as características físico-químicas das membranas com seu desempenho na separação de CO₂/N₂.

1.5 JUSTIFICATIVA

O PDMS tem sido incorporado ao PU por meio de sínteses e utilização de solventes orgânicos para fabricação de membranas poliméricas para separação de CO₂ e N₂. Os resultados foram interessantes, visto que a permeabilidade ao CO₂ foi maior e a seletividade CO₂/N₂ também aumentou. O PDMS puro possui seletividade a mistura CO₂/N₂ entre 7,4 e 8,6, mas as membranas de PDMS-PU possuem valores entre 7,6 e 41,3 (MADHAVAN E REDDY, 2006).

Neste sentido, visando uma otimização desse processo de separação gasosa, utilizando membranas preparadas sem que fosse necessário utilização de solventes externos ou sínteses complexas, foi proposto a fabricação de membranas de misturas poliméricas entre o PDMS e o PU puros comerciais e de baixo custo.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAL POLIMÉRICO

Polímeros são macromoléculas compostas pela repetição de unidades menores denominadas “*mero*”, ligadas entre si por ligações covalentes. A matéria prima para a produção de um polímero é chamada de monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição. As propriedades físicas desse material podem apresentar variações dependendo do comprimento da molécula. Além disso, os mesmos apresentam uma ampla faixa de variação de sua massa molar, logo, se espera que haja variação em suas propriedades. Em geral, as alterações tendem a ser menores quando a molécula tem um tamanho maior. Esse material pode ser obtido a partir de sínteses (polimerização adição ou condensação) ou por extração de produtos naturais (JUNIOR et al., 2013; HABERT et al., 2006).

As borrachas, também chamadas de elastômeros, são polímeros que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao seu comprimento inicial após o relaxamento. Em geral, os elastômeros possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com baixa densidade de ligações cruzadas. Esse material adquire algumas propriedades

interessantes, sendo possível aceitar grandes deformações (> 200%), mantendo boa resistência mecânica e módulo de tração quando deformado, e recuperar rapidamente e totalmente da deformação. Um clássico exemplo é a borracha vulcanizada, que se trata de qualquer elastômero ou misturas de elastômeros após a formação de ligações cruzadas (vulcanização) (JUNIOR et al., 2013; HABERT et al., 2006).

Já as fibras, são termoplásticos orientados com um sentido longitudinal dito eixo principal da fibra. A orientação das cadeias e dos cristais, feita de modo forçado durante a fiação, aumenta a resistência mecânica, de forma que os torna materiais que podem ser usados na forma de fios finos. Como exemplos, têm-se as fibras de poliacrilonitrila (PAN), os náilons e o poliéster (PET) (JUNIOR et al., 2013; HABERT et al., 2006).

Os plásticos são materiais que, embora sólidos à temperatura ambiente, quando aquecidos acima da temperatura de “amolecimento” tornam-se fluidos e passíveis de moldagem. Essa classe pode ser subdividida em: termoplásticos, termorrígidos e baroplásticos. Os termoplásticos são aqueles que quando expostos a um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados. Quando as condições são retiradas, ele volta a sua forma inicial e se solidifica no molde. Os termorrígidos são plásticos que ao serem colocados em temperaturas mais elevadas e pressão, amolecem e fluem. Entretanto, eles reagem quimicamente e formam ligações cruzadas entre as cadeias e se solidificam. De maneira subsequente, o material deixa de ser influenciado pelo aumento de pressão e temperatura, se tornando um material insolúvel, infusível e não-reciclável. Por fim, os baroplásticos fluem através de rearranjo em conformação quando há o aumento substancial da pressão marginal da temperatura. Dessa forma, seu estado físico deve ser emborrachado (JUNIOR et al., 2013; HABERT et al., 2006).

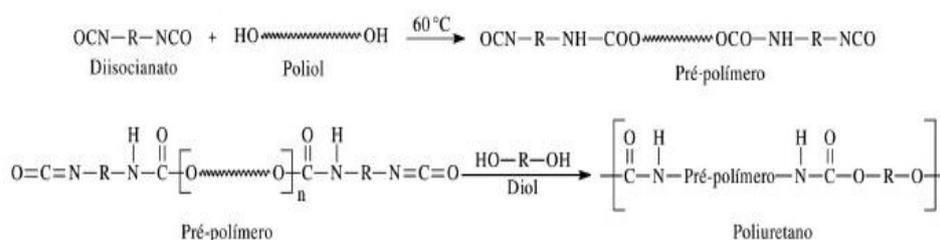
2.1.1 Poliuretano

Os poliuretanos são uma classe versátil de materiais que são aplicados em diversos segmentos da ciência e tecnologia, e que abrangem elastômeros, fibras e espumas, podendo ser biocompatíveis. Esses polímeros são resultado do trabalho de Otto Bayer e alguns colaboradores, no período da década de 1930, que se

empenharam em desenvolver um material que fosse competitivo com as fibras de poliamida (CLEMENTE et al., 2014; HONG et al., 2022).

A síntese de poliuretanos ocorre no geral por meio de uma reação de poliadição em etapas, onde os reagentes são compostos dióis/polióis (OH) e di/poli isocianatos (NCO), formando ligações repetidas de uretano na presença de extensores de cadeia e outros aditivos (Figura 1). Na obtenção dos PU's o termo "pré-polímero" é utilizado para caracterizar o produto da reação de policondensação entre o polioliol (composto hidroxilado) e um diisocianato (Figura 1). Assim, a estrutura com os radicais NCO livres é chamada de pré-polímero, e esses são reticulados por meio de um agente de cura (CLEMENTE et al., 2014; HONG et al., 2022).

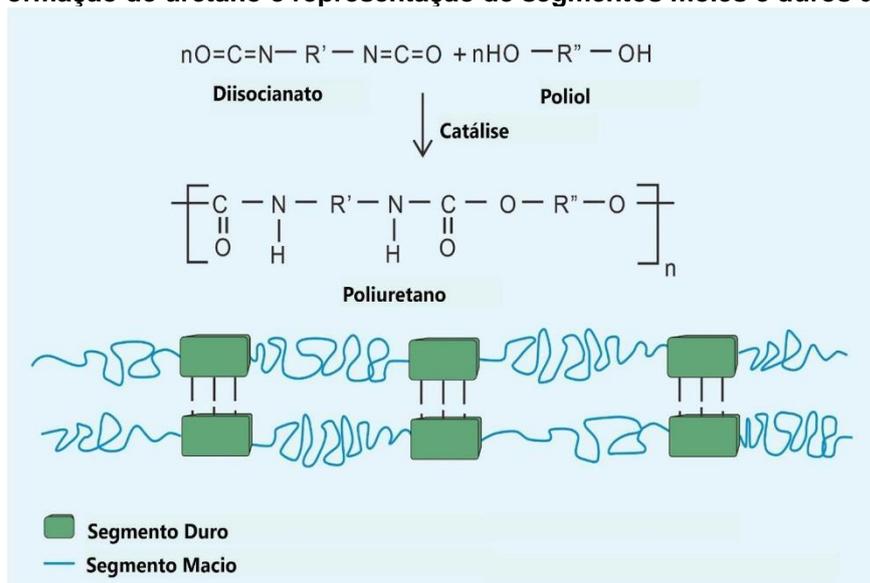
Figura 1 - Representação esquemática das reações de síntese do pré-polímero e da obtenção do poliuretano através da cura com um diol



Fonte: CLEMENTE *et al* (2014)

Os poliuretanos são estruturas caracterizadas pela ligação R-NH-CO-O-R', onde o grupo uretano/uréia forma um segmento duro e o grupo poliéster/poliéter forma os segmentos macios como representado na Figura 2. Quando um extensor de cadeia do tipo diol é empregado, as ligações formadas são do tipo uretano. A formação de ligações do tipo uretano entre os blocos de poliuretano de alta massa molar resulta em um produto que combina segmentos flexíveis com segmentos rígidos, elevando a dureza final do polímero (CLEMENTE et al., 2014; HONG et al., 2022).

Figura 2 - Formação de uretano e representação de segmentos moles e duros de PU



Fonte: HONG *et al* (2022) (editada pela autora)

2.1.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero pertencente ao grupo dos elastômeros de silicone, e se enquadra na classe de polímeros híbridos orgânicos/inorgânicos que possuem a repetição da ligação siloxano (Si-O) em sua estrutura (Figura 3). A força dessa ligação é a responsável pela estabilidade térmica e química do polímero, e sua flexibilidade permite que as cadeias se organizem e reorganizem facilmente de modo a colocar grupos metil em sua superfície e interfaces (WOLF *et al.*, 2018).

Trata-se de um polímero opticamente transparente biocompatível e que possui baixa energia livre de superfície (é hidrofóbico; ângulo de molhabilidade com a água é de aproximadamente 110°). A baixa temperatura de transição vítrea ($T_g \approx -125^\circ\text{C}$), que se torna responsável pela flexibilidade devido ao módulo de tração ($E \approx 1\text{-}3\text{ MPa}$). Entretanto, quando submetido a fortes flexões, o mesmo pode quebrar e alterar a geometria do canal quando a pressão dentro de um microdispositivo se torna muito alta (WOLF *et al.*, 2018).



Fonte: SEETHAPATHY; GÓRECKI (2012)

No mercado, há vários tipos de elastômeros de silicone, sendo o Sylgard 184® da DOWSIL o mais utilizado e citado em pesquisas científicas. Esse material não possui todas as informações de composição devido a não divulgação por parte do fabricante (WOLF et al., 2018; PALCHESKO et al., 2012).

O PDMS pode apresentar alterações de acordo com a reação de cura e a proporção entre o agente de cura e a base. A proporção ideal para se obter a saturação estequiométrica é de 10:1. Em caso de excesso do agente de cura, há desequilíbrio estequiométrico e saturação (MERKEL et al., 2001; BEREAN et al., 2014).

2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Os processos de separação são indispensáveis no contexto econômico e ambiental. Em termos econômicos, inúmeros processos industriais se baseiam em reações químicas, que iniciam a operação com matérias-primas e geram produtos com valores agregados. Durante a operação, a indústria aplica diversos subprocessos que permitem a purificação, seleção, reciclagem e rejeição. Em todos os estágios listados, a separação é uma etapa que se faz presente. Do ponto de vista ambiental, os processos de separação contribuem para recuperação de áreas contaminadas, principalmente no tratamento de água, esgoto e efluentes e na mitigação da poluição atmosférica e do solo (LANE, 2019; ISMAEL; MATSUURA, 2016; SANFELICE et al., 2022).

Na história, a primeira descrição registrada a respeito de membranas semipermeáveis foi em 1748, quando Jean Antoine Nollet observou que uma bexiga de porco (membrana natural) era mais permeável para água do que para etanol. Em

1831, John Kersley Mitchell relatou observações a respeito do transporte de gás através de balões preparados a partir de borracha natural, que é majoritariamente cis-poli(isopreno). Ele encheu uma série desses balões com hidrogênio e os deixou subir até o teto e após um certo período, os balões começaram a descer. Isso fez com que ele levantasse a hipótese de que o hidrogênio estava passando pelo material dos balões (SANDERS et al., 2013; HABERT et al., 2006).

A partir da década de 1950, os processos de separação por membranas (PSM) começaram a ganhar atenção. O surgimento de novos polímeros, com propriedades físico-químicas superiores, contribuiu para a fabricação de membranas com características interessantes. Essa tecnologia tem sido um campo crescente, visto que o processo de separação pela mesma apresenta uma série de vantagens em relação a outras técnicas. Esse método é de fácil operação, alta confiabilidade, adaptabilidade, baixo custo operacional, baixos requisitos energéticos (em comparação com outras técnicas, não requer energia em forma de calor, resultando em baixo consumo energético), fácil expansão, tamanho compacto e ecologicamente correta. Como se trata de um processo que não há mudança de fase, ele é mais atraente que os processos de separação térmica (MANNAN et al., 2013; PURKAIT; SINGH, 2018; MULDER, 1996).

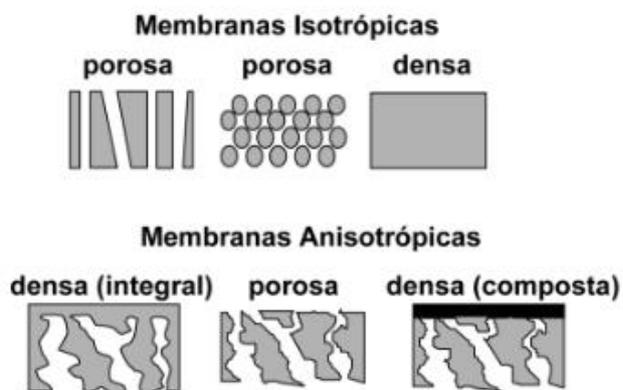
2.2.1 Morfologia de Membranas Poliméricas

De modo geral, em função da variação das aplicações a que se destinam as membranas, elas podem apresentar diferentes morfologias, sendo classificadas em duas grandes categorias principais: densas e porosas (HABERT et al, 2006).

Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1 \mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. A morfologia das membranas é exposta na Figura 4 (HABERT et al, 2006).

Figura 4 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas

MORFOLOGIA DE MEMBRANAS SINTÉTICAS



Fonte: HABERT *et al* (2006)

As membranas porosas são caracterizadas pelos seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poros. Os poros, em via de regra, são irregularidades e independentemente da forma que tomam, devem ser passantes, pois somente dessa maneira serão de contribuição para a permeação. As membranas densas realizam o transporte das espécies através da matriz polimérica pelo mecanismo de sorção e difusão. Para essa membrana a natureza química e a estrutura do polímero que a compõe e sua interação com as espécies que há interesse em separar são as características mais importantes (HABERT *et al*, 2006).

A morfologia das membranas poliméricas também pode variar através da utilização de misturas de polímeros no seu preparo. Em particular, a mistura de pares de polímeros é uma abordagem simples que é aplicada para melhorar processos de separação. As misturas poliméricas podem ser categorizadas como miscíveis (pares de polímeros são totalmente dissolvidos um no outro e formam uma mistura monofásica homogênea), imiscíveis (pares de polímeros não são dissolvidos um no outro e formam fases separadas, o que leva a características mecânicas-térmicas inferiores) ou parcialmente miscíveis (SHIRVANI *et al.*, 2019).

2.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS

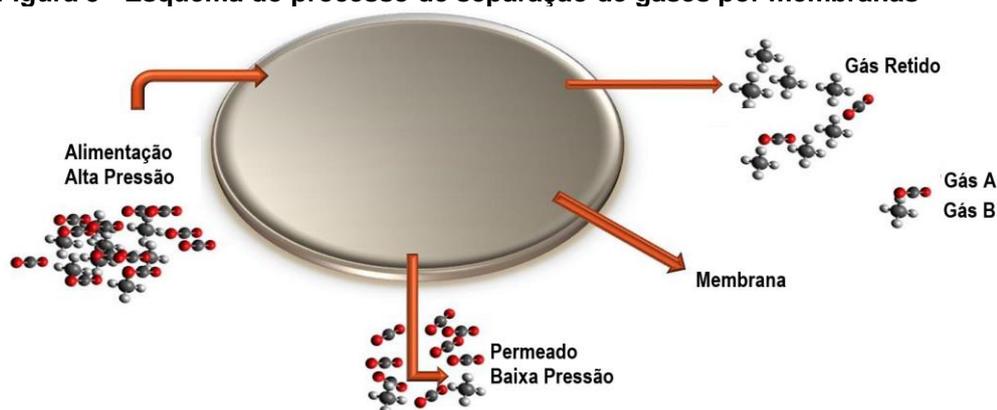
A separação de gases por membranas de misturas poliméricas tem se mostrado interessante e tem sido vista como um caminho para processos econômicos e energeticamente eficientes. No cenário atual, essas membranas são fortes candidatas para substituição de processos convencionais para esse fim, como a absorção de líquidos, adsorção e destilação criogênica, já que necessita de menor investimento de capital e de eficiência energética, tem fácil operação e instalação de processos (HONG et al., 2022; BUDD; MCKEOWN, 2010; MANNAN et al., 2013 KOROS; MAHAJAN, 2001; PORCIÚNCULA, 2007; SAUFI; ISMAIL, 2004).

Para o desenvolvimento de membranas poliméricas, muitos polímeros têm sido estudados para se tornarem componentes de uma membrana de separação de gases efetiva. Entretanto, apenas alguns foram sucessos comerciais. Esses incluem polímeros de borracha, como o poli(dimetilsiloxano), e polímeros vítreos, como polisulfona, acetato de celulose e poliimidas (BUDD; MCKEOWN, 2010).

Em essência, um Processo de Separação por Membranas (PSM) se baseia na passagem de um fluxo de alimentação, e a membrana se torna capaz de dividi-lo em dois fluxos, o permeado e o retido (Figura 5). A partir dessa informação, dois conceitos importantes são destacados: permeabilidade e seletividade. (SANFELICE et al., 2022).

No processo de separação de gases por membranas, a corrente de alimentação, que possui uma pressão elevada, entra em contato com a superfície da membrana, de modo que os componentes mais permeáveis passam por essa barreira devido uma força motriz e acumulam-se no lado permeado, assim como mostra a Figura 6. A força motriz, responsável pela separação dos componentes do gás, é o gradiente de pressão parcial entre a alimentação e a fase permeada, que também pode ser expresso como produto da fração molar e da pressão parcial (KAMBLE et al., 2021; HABERT et al., 2006).

Figura 5 - Esquema do processo de separação de gases por membranas



Fonte: KAMBLE *et al* (2021) (editada pela autora)

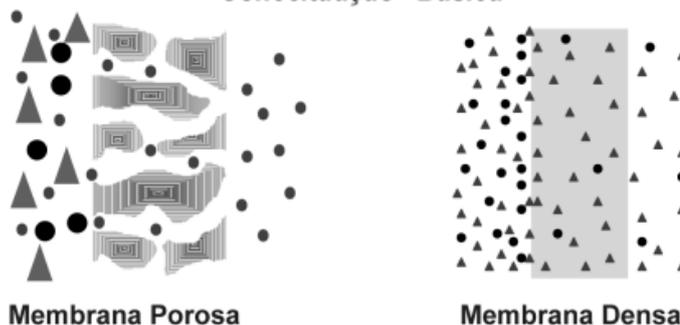
Em decorrência da morfologia da membrana e do tipo de força motriz aplicada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção quanto pelo de difusão. A morfologia também é responsável pela definição dos princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT *et al.*, 2006).

Em processos que empregam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente ligada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Já nos processos que aplicam as membranas densas, a capacidade seletiva da membrana depende da afinidade das diferentes espécies com a matéria-prima da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico. Nesse caso, o fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independentemente do tipo de força motriz aplicada. A Figura 6 ilustra a passagem das espécies por membranas densas e porosas (KAMBLE *et al.*, 2021; HABERT *et al.*, 2006).

Figura 6 - Processos de separação por membranas

Processos de Separação por Membranas

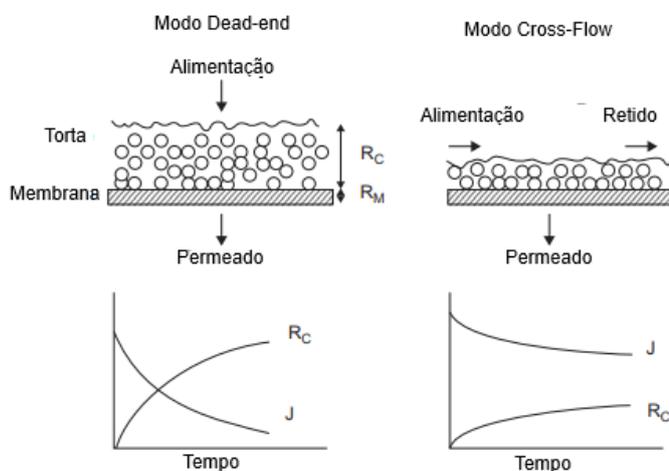
Conceituação Básica



Fonte: HABERT *et al* (2006)

As espécies que são separadas pelas membranas normalmente são bombeadas de duas maneiras: *dead-end* ou *cross-flow* (Figura 7). Nos equipamentos de *dead-end* há uma entrada para a alimentação, que é bombeada e forçada a escoar perpendicularmente à membrana, e uma saída para o permeado. No modo *cross-flow*, a alimentação é feita tangencialmente à membrana, gerando duas correntes de saída, o concentrado e o permeado, sendo mais vantajoso quando a concentração de contaminantes é elevada na corrente de alimentação.

Figura 7 - Diagramas esquemáticos dos modos Dead-end e Cross-Flow, e seus efeitos no fluxo de permeado a na altura da torta



Fonte: CUI *et al* (2010) (editado pela autora)

2.3.1 Transporte de Gás Através de Membranas Poliméricas

Sabe-se que o gás é transportado através de membranas não porosas por meio do mecanismo de difusão em solução. De acordo com essa técnica, primeiramente, o gás é absorvido pela membrana no lado de alta pressão. Em seguida, se difunde através da membrana sob uma força motriz de pressão parcial. Por fim, o gás é desorvido no lado de baixa pressão da membrana. Dessa maneira, a permeabilidade ao gás na membrana depende tanto da solubilidade do gás no polímero como do seu coeficiente de difusão pelo mesmo. Em geral, a solubilidade aumenta com o aumento da condensabilidade do gás. Quando há a ausência de interações específicas entre as moléculas do gás e as cadeias poliméricas, os coeficientes de difusão de gás diminuem com o tamanho do penetrante (RICCI et al, 2022; WIJMANS; BAKER, 1995).

O transporte de gás por uma membrana polimérica é modelado usando o mecanismo de difusão de solução. O fluxo em estado estacionário de um gás i através de uma membrana é observado experimentalmente como sendo proporcional ao gradiente de pressão através da membrana, assim como mostra a Equação 1:

$$N_i = P_i \frac{\Delta p_i}{l} \quad (1)$$

onde N_i é o fluxo transmembrana, que coincide com o fluxo difusivo J_i no caso de uma concentração muito pequena do gás no polímero, Δp_i é a diferença de pressão parcial do componente i através da membrana, l é a espessura da membrana e P_i é o coeficiente de permeabilidade. Dessa forma, o transporte de pequenas moléculas pelas membranas poliméricas é caracterizado por um coeficiente de permeabilidade, que é definido como o fluxo de gás normalizado por pressão e espessura através da membrana. Tal desenvolvimento é denominado modelo solução-difusão, que foi formalizado por Wijmans e Baker, emergindo como o modelo mais amplamente aceito para permeação de gases e outros tipos de transporte (RICCI et al, 2022; WIJMANS; BAKER, 1995).

A força motriz pela difusão de um penetrante i é o gradiente de seu potencial químico, representado na Equação 2:

$$J_i = -c_i L_i \frac{d\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)}{dz} \quad (2)$$

onde J_i é o fluxo em estado estacionário, $\frac{d\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)}{dz}$ é o gradiente de potencial químico ao longo de z , L_i é a mobilidade penetrante, também chamada de coeficiente de autodifusão, e c_i é a concentração molar do penetrante. O fluxo difusivo pode ser expresso usando a concentração como força motriz, que é descrita na Lei de Fick (Equação 3):

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (3)$$

nessa equação, D_i é o coeficiente de difusão binária mútua do fluido no polímero, que é influenciado pela mobilidade do penetrante no sistema e pelos efeitos termodinâmicos (RICCI et al, 2022; WIJMANS; BAKER, 1995).

Outra abordagem que pode ser adotada é a substituição da Lei de Fick no modelo solução-difusão pela equação de transporte difusivo de Maxwell-Stefan, o qual baseia-se apenas nos componentes do sistema. A partir da integração da Lei de Fick através de uma membrana, obtém-se a Equação 4:

$$J_i = D_i \frac{\Delta c_i}{l} \quad (4)$$

Substituindo a Equação (1) na Equação (4), se obtém a Equação 5:

$$J_i = D_i S_i \frac{\Delta p_i}{l} \quad (5)$$

que corresponde à Equação (1), tendo que $P_i = D_i S_i$, onde S_i é a razão $\frac{\Delta c_i}{\Delta p_i}$ que trata da solubilidade do fluido na membrana polimérica (RICCI et al, 2022; WIJMANS; BAKER, 1995).

Desse modo, a permeabilidade da membrana pode ser expressa pelo produto do coeficiente de solubilidade e do coeficiente de difusão mútua.

$$P_i = D_i S_i \quad (6)$$

De forma geral, quando são realizados experimentos de permeação, o lado jusante é mantido a baixa pressão e a seletividade do polímero ($\alpha_{i,j}$) é dada pela Equação (7) (RICCI et al, 2022; WIJMANS; BAKER, 1995).

$$\alpha_{i,j} = \alpha_{i,j}^S \alpha_{i,i}^D = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} \quad (7)$$

Para um par de gases, os parâmetros fundamentais para a caracterização de desempenho da separação por meio de uma membrana são o coeficiente de permeabilidade, P_i , e a seletividade, $\alpha_{i,j}$. Portanto, o coeficiente de permeabilidade é definido por meio do fluxo de gás, espessura da membrana e pela diferença de pressão através da mesma. Já a seletividade, é definida como a razão entre os coeficientes de permeabilidade dos gases componentes da mistura binária (FREEMAN, 1999). É importante acrescentar que o valor de permeabilidade é acompanhado pela unidade de “Barrer”, que é a mais aceita atualmente. Para essa unidade, 1 Barrer é dado por $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (CNTP) cm/cm}^2 \text{ scmHg}$ ou em $\text{molm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ no Sistema Internacional (SI) (YAMPOLSKII, 2011).

Polímeros com alta permeabilidade e seletividade têm sido cada vez mais procurados, visto que materiais com essas características tendem a proporcionar uma área menor de membrana necessária, e como resultado o custo de capital das unidades de membrana são reduzidos. Além disso, proporciona maior pureza ao produto gasoso (FREEMAN, 1999).

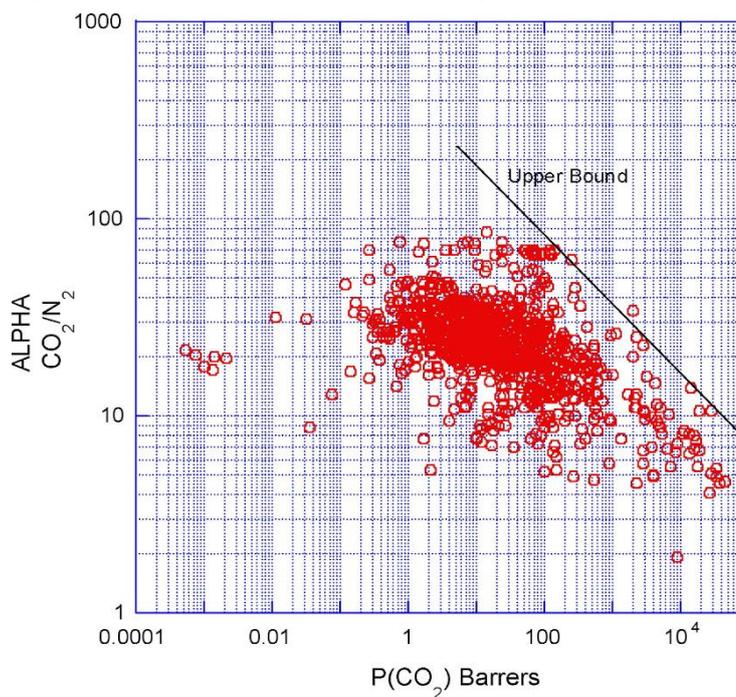
2.3.2 Modelagem do Limite Superior de Membranas para Separação de Gases

Uma questão importante tratada na separação de gases é a compensação entre a permeabilidade e a seletividade. Materiais altamente permeáveis geralmente apresentam seletividade muito baixa e vice-versa. Ao demonstrar o logaritmo da seletividade versus o logaritmo da permeabilidade do gás mais permeável, o desempenho da membrana polimérica é verificado por uma linha limite chamada de “Limite Superior de Robeson”. O limite superior é estabelecido pela seletividade que uma membrana pode alcançar por meio de uma permeabilidade fixa e a permeabilidade que pode ser obtida ao se fixar a seletividade. Esse limite é expresso pela Equação 8:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\beta_{i,j}}{P_i \lambda_{i,j}} \quad (7)$$

o P_i representa a permeabilidade do gás mais permeável, $\alpha_{i,j}$ é a seletividade do gás mais permeável para o menos permeável, $\beta_{i,j}$ e $\lambda_{i,j}$ são parâmetros específicos para os gases. A Figura 8 representa o limite superior de Robeson para a mistura gasosa CO₂/N₂ (RICCI et al, 2022; WIJMANS; BAKER, 1995).

Figura 8 - Correlação do Limite superior para separação da mistura gasosa CO₂/N₂



Fonte: ROBESON (2008)

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que envolve um processo contínuo da medição da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. A TGA é aplicada para a obtenção de uma gama de resultados de um determinado material, como a determinação da pureza, teor de umidade e resíduos, da estabilidade térmica e da composição de blendas e copolímeros. Para os polímeros, a técnica é aplicada com maior constância para conhecimento de características como a estabilidade térmica e oxidativa (WEST, 1984; ANDRADE, 2016).

2.4.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para observação e avaliação microestrutural de um material

sólido. Se trata de uma técnica que utiliza um feixe, com diâmetro pequeno, de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com o feixe incidente. O sinal de imagem é resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID et al., 2007).

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas (DEDAVID et al., 2007).

2.4.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Quase todas as ligações covalentes orgânicas podem absorver frequências de radiação eletromagnéticas na região do infravermelho do espectro eletromagnético (400 a 800 nm). A radiação infravermelha não é energeticamente capaz de causar transições eletrônicas, mas pode causar movimentos vibracionais e rotacionais nas ligações caso a molécula tenha um momento de dipolo (SKOOG et al., 2002; LAMPMAN et al., 2010).

No processo de absorção, são absorvidas frequências de radiação no infravermelho que equivalem as frequências de vibração naturais da molécula que está sendo analisada, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações das moléculas. Dessa forma, a técnica de FTIR consiste na medida do sinal resultante da radiação infravermelha em uma molécula do momento de dipolo (SKOOG et al., 2002; LAMPMAN et al., 2010).

Essa técnica é utilizada para identificar e caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos. Além disso, ela pode monitorar reações químicas e determinar a ausência ou presença de grupos específicos, sendo extremamente eficiente na diferenciação de compostos com a mesma massa molar e quantitativos

de átomos idênticos, mas com ligações posicionadas de maneiras distintas (SKOOG et al., 2002; LAMPMAN et al., 2010).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Gases de Permeação

Os gases utilizados para os testes de permeação das membranas foram o dióxido de carbono e o nitrogênio obtidos pela *White Martins*, com pureza de 99,0%.

3.1.2 Poliuretano

O poliuretano utilizado é um kit composto por um componente A (diisocianato de difenilmetano, isômeros e homólogos) e um B (poliéterpoliol formulado e aminas terciárias) adquirido da Avipol, com dureza shore de 70 ± 2 e densidade $1,1 \pm 0,2 \text{ g cm}^{-3}$.

3.1.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)

O Polidimetilsiloxano (PDMS) utilizado na fabricação das membranas foi adquirido da Sigma-Aldrich, com o nome comercial de Sylgard® 184. Trata-se de um kit composto por um elastômero com característica viscosa e um agente de cura líquido.

3.2 FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS

Inicialmente, preparou-se a membrana PDMS por meio da mistura entre o elastômero e o agente de cura na proporção de 10:1 m/m. Ambos foram colocados em um béquer e misturados por 20 minutos com o auxílio de um agitador magnético. Em seguida, foi necessário realizar o preparo da solução de poliuretano, na qual

diisocianato e o polioli foram misturados em uma proporção de 1:1 m/m, foram adicionados a um segundo béquer e agitados com o auxílio de um agitador magnético por 1 minuto.

Logo depois, a solução de poliuretano foi misturada ao PDMS, até que fosse homogeneizada, e de forma que houvesse as seguintes proporções entre os polímeros: PDMS: PU 95:5 m/m, 90:10 m/m e 85:15 m/m. Após isso, a mistura polimérica foi vertida em uma forma de teflon (Figura 9). Todas as membranas foram preparadas utilizando a mesma massa de mistura polimérica para que as membranas obtidas adquirissem espessuras entre 100 e 400 μm . Cada proporção foi feita em quintuplicada e deixadas em descanso para que não houvesse bolhas.

Para realizar a secagem do material, as formas de teflon contendo a mistura polimérica foram colocadas na estufa a 90°C por 3 (três) dias. Após a secagem, as membranas foram retiradas e postas para resfriamento até a temperatura ambiente, desinformadas e cortadas com o auxílio de um cortador circular com 20 mm de diâmetro.

Figura 9 - Formas de Teflon



Fonte: AUTORA, 2023

A membrana de poliuretano puro foi produzida por meio da mistura dos componentes do kit adquirido, ou seja, da mistura do polioli e do diisocianato na proporção de 1:1 m/m, e vertido em uma forma de teflon com massa suficiente para formação de uma membrana de espessura entre 100 e 400 μm . Esse polímero foi

seco à temperatura ambiente. De acordo com o fabricante, 98% da cura é feita em até 24 horas e após 7 (sete) dias, a membrana está 100% pronta.

A membrana de PDMS puro foi fabricada a partir da mistura entre o elastômero e o agente de cura na proporção de 10:1 m/m. Ambos foram colocados em um béquer e misturados por 20 minutos com o auxílio de um agitador magnético. Após isso, foram vertidas na forma de teflon e deixadas para descansar por mais 20 minutos. Por fim, foram postas na estufa a 100°C por 1h.

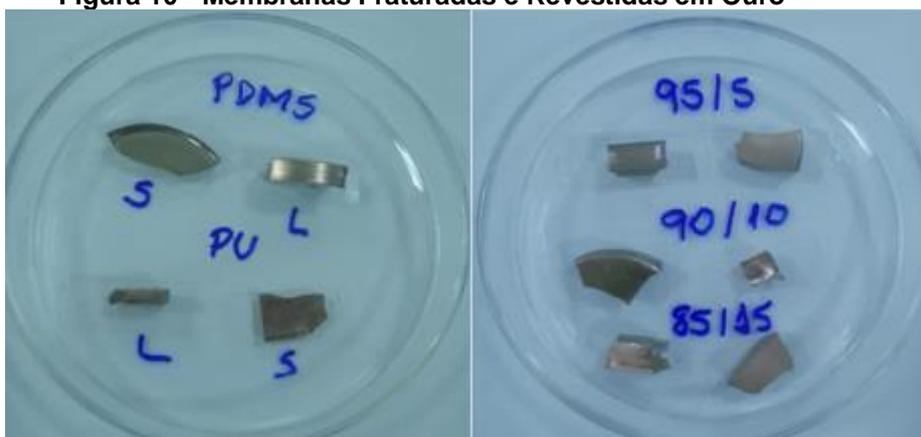
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL JSM 7100-F, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser (LMEVCL) da Faculdade de Tecnologia - UnB.

Foram preparadas membranas poliméricas da mesma maneira anteriormente descrita, mas com espessuras maiores (cerca de 0,5 cm). Em seguida, foi realizada uma etapa de fratura criogênica das membranas por meio da imersão das mesmas em nitrogênio líquido. Para que fosse possível realizar a análise, as membranas fraturadas foram revestidas com uma fina camada de ouro, como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Membranas Fraturadas e Revestidas em Ouro



Fonte: AUTORA, 2023

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Inicialmente, foram realizadas análises de membranas poliuretano puro secas em 25°C, 100°C, 120°C, e 150°C para se obter informações quanto à degradação do material e do PDMS puro para comparação pelo modo de reflexão total atenuada (ATR). Em seguida, utilizando o mesmo modo, realizou-se a análise das membranas de mistura polimérica.

Com o auxílio do software Origin, foram construídos os gráficos e utilizou-se ferramentas de processamento do espectro, como a correção de linha base e identificação dos picos.

Para as análises, o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Nicolet iS50 da Thermo Scientific, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com 16 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} . Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Nanoestruturados (LMCNano) na Faculdade de Tecnologia da UnB.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para realização das análises de TGA, as membranas foram cortadas de maneira que adquirissem um tamanho suficientemente pequeno para acomodação nos cadinhos. As análises foram realizadas no analisador térmico simultâneo SDT Q600 da TA instruments localizado no Laboratório de Tecnologias em Biomassa do Campos Darcy Ribeiro da Universidade de Brasília (UnB) utilizando atmosfera de nitrogênio (N_2), com fluxo gasoso de 100 mL/min e rampa de aquecimento de 10°C/min, com temperatura inicial de 30°C e final em 800°C.

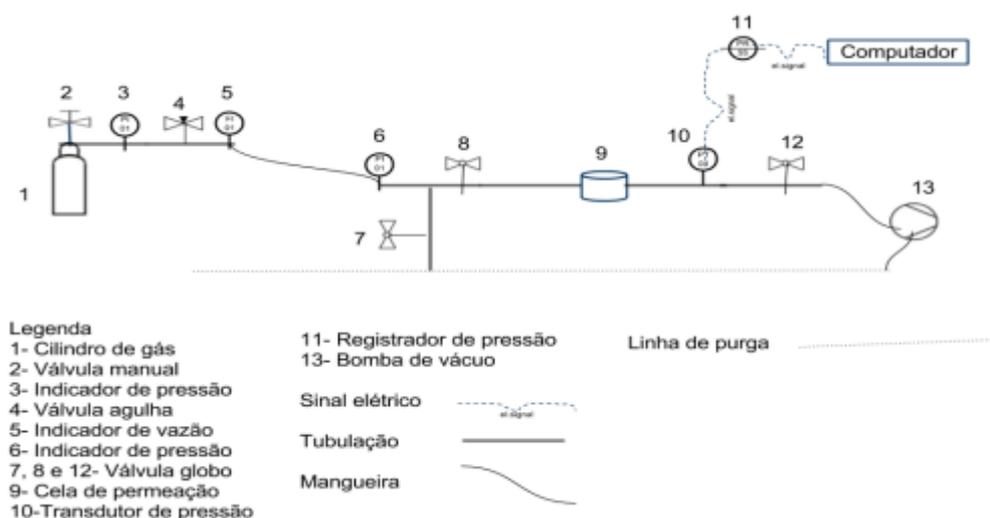
3.4 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO

Os ensaios de permeação foram realizados no intuito de verificar a capacidade das membranas de PDMS e de misturas poliméricas em permear e separar o CO_2 e o N_2 .

Os testes de permeação foram realizados utilizando um sistema de permeação projetado previamente pela pesquisadora Mariana Ogando Paraense como parte integrante de sua dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da UFMG, em 2017, que se encontra no mesmo local.

Nesse sistema, as espécies gasosas (CO_2 e N_2) foram testadas uma por vez em temperatura ambiente. Para isso, foi necessário cortar as membranas de maneira circular com 20 mm de diâmetro e realizar as medidas da espessura das mesmas, em três pontos distintos, com o auxílio de um micrômetro *Mitutoyo*. Em seguida, as membranas foram posicionadas em uma cela de aço inox. O sistema de permeação é descrito na Figura 11.

Figura 11 - Esquema do Sistema de Permeação de Gases



Fonte: Paraense, 2017.

O sistema foi purgado pela válvula número 7 antes da realização de cada teste e o cilindro de gás foi aberto e a pressão de entrada ajustada para 3 bar no manômetro por meio das válvulas 2 e 4, respectivamente. Em seguida, a válvula 12 foi aberta e o vácuo aplicado no sistema até que houvesse estabilização da pressão do permeado, e assim que a pressão de saída atingiu 0 bar, essa válvula foi fechada. A diferença de pressão através da membrana foi medida com um manômetro e um transdutor de pressão, e os valores foram registrados com o auxílio do software *Log Chart II*, que correlaciona o sinal elétrico do transdutor com a pressão em bar.

No decorrer das medidas, o valor da pressão do permeado foi coletado em intervalos de dez segundos até que se atingisse 0,1 bar no permeado. Os dados foram plotados em um gráfico e uma regressão linear foi realizada para se obter a inclinação da reta, que representa a primeira derivada da pressão no tempo $\frac{dP_2}{dt}$. Por fim, a permeabilidade das membranas foi calculada pela Equação 9 (PARAENSE, 2017):

$$P = \left[\frac{dP_2}{dt} \right] \cdot \left[\frac{V_2}{A \cdot P_1} \right] \cdot \left[\frac{T_{CNTP}}{T_A} \right] \cdot \left[\frac{1}{P_{CNTP}} \right] \cdot L \quad (9)$$

onde P_1 e P_2 são as pressões de alimentação e do permeado em bar, respectivamente, t é o tempo em segundos, V_s é o volume do sistema em cm^3 , A é a área permeada em cm^2 , T_A é a temperatura ambiente em Kelvin, T_{CNTP} é a temperatura padrão nas CNTP em Kelvin (273,15K) e L é a espessura da membrana, em cm.

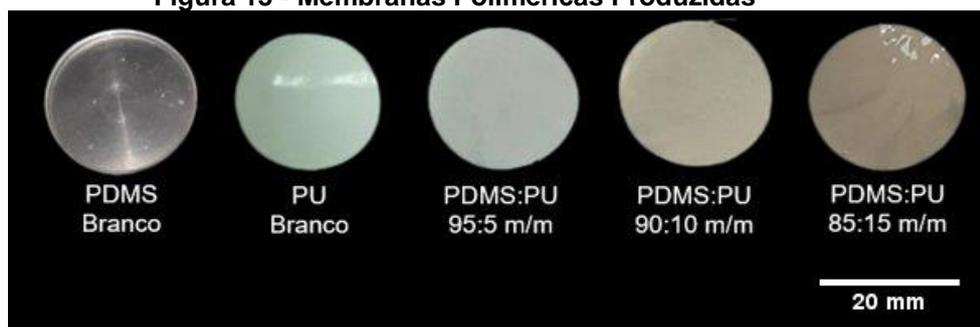
A temperatura ambiente foi medida por meio de um termômetro posicionado ao lado da cela de permeação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS VISUAIS DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS

As membranas produzidas a partir da mistura polimérica de PDMS e poliuretano podem ser observadas na Figura 13. A membrana de PDMS pura possui aparência incolor e a de poliuretano puro apresenta uma coloração mais amarelada. Já as misturas apresentaram aparência homogênea, mostrando que houve efetividade na mistura das matérias primas, e coloração que passa de mais esbranquiçada (membrana de 95:5 m/m) para uma coloração mais amarelada (85:15 m/m), devido a quantidade de poliuretano utilizado. Além disso, todas as membranas apresentaram uma textura lisa, mas não tão resistentes quanto as membranas puras.

Figura 13 - Membranas Poliméricas Produzidas



Fonte: AUTORA, 2023

Durante a secagem das membranas de misturas poliméricas, mesmo com a temperatura mais baixa, apresentou características rugosas de algumas replicatas, sendo necessário a repetição do processo. Além disso, o processo de secagem se apresentou instável, enquanto algumas membranas já apresentavam uma característica mais sólida, de maneira que fosse possível retirá-la da forma e cortá-la, outras ainda se encontravam com aspectos viscoso e pegajoso, mesmo que tenham passado pelas mesmas condições, sugerindo assim que a melhoria dessa etapa de fabricação pode ser realizada através do uso de estufa a vácuo e com maior homogeneidade na temperatura interna.

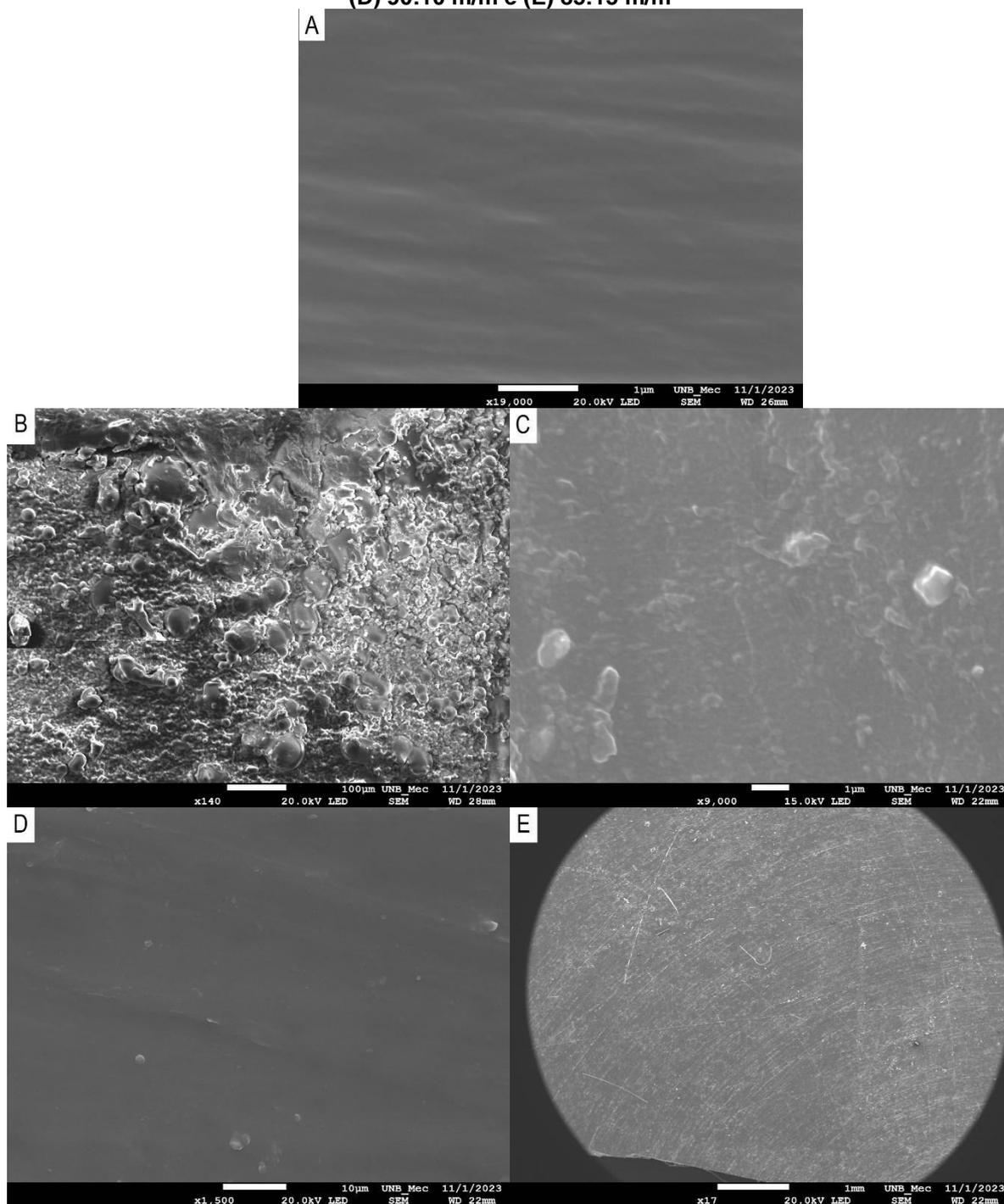
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada para investigar os aspectos gerais de duas regiões das membranas de misturas e das membranas puras: a superfície e a lateral.

Nas micrografias das superfícies das membranas, pode-se visualizar que nas Figuras 11.A e 11.D não há falhas no material. Já na Figura 11.C, há a presença de resíduos e deformações causados no processo de fratura criogênica. A membrana representada na Figura 11.E apresenta ranhuras causadas pela forma de teflon, que mesmo sendo polida exibe pequenas imperfeições. Entretanto, na superfície das membranas, não é observada a presença de poros, mostrando características densas.

Figura 11 - Micrografias (MEV) das Superfícies das Membranas (A) PDMS (B) PU (C) 95:5 m/m (D) 90:10 m/m e (E) 85:15 m/m

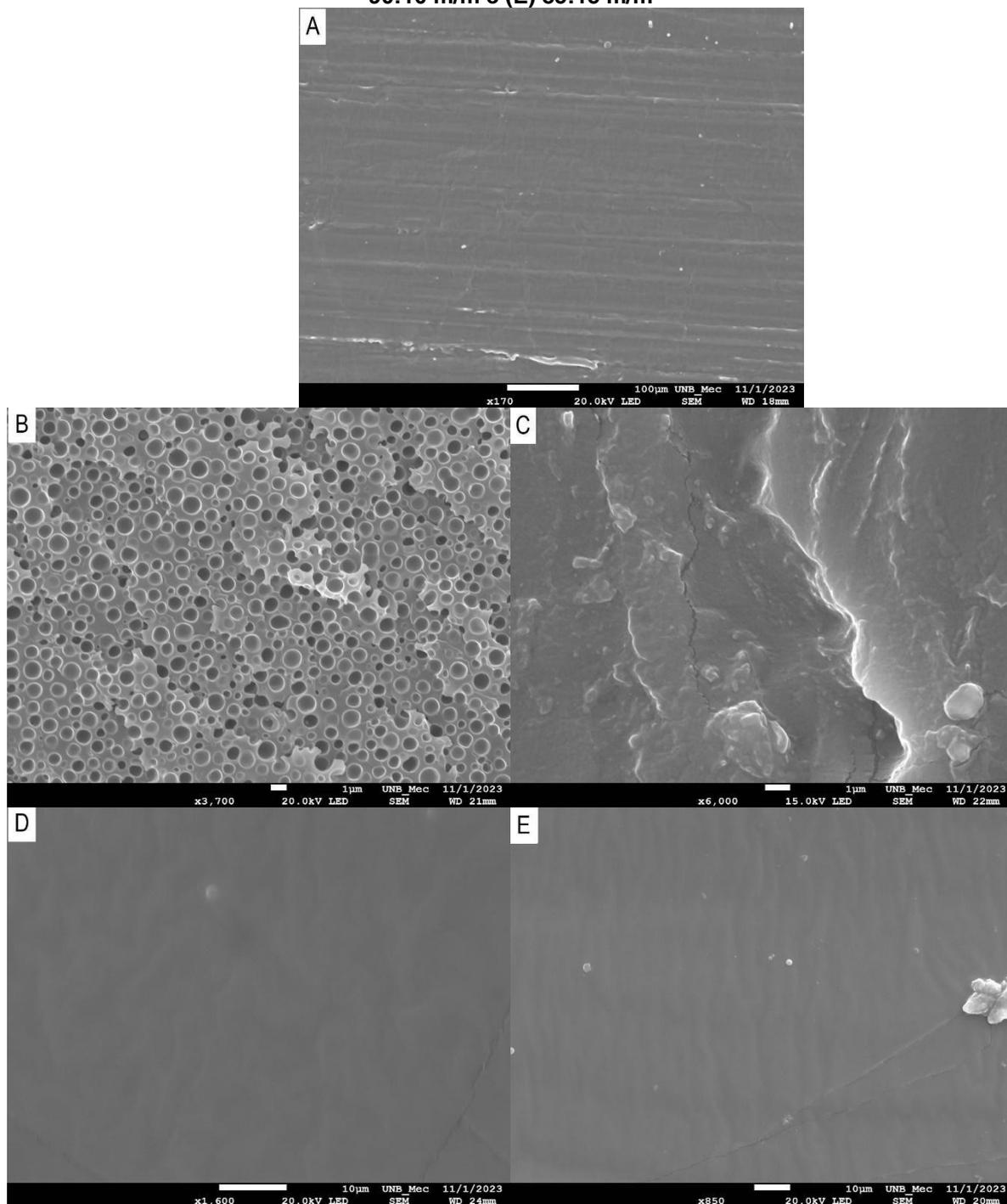


Fonte: AUTORA, 2023

Em relação às micrografias da lateral das membranas, que foram obtidas após a realização de quebra criogênica, foi observado que as misturas e a membrana de PDMS puro apresentaram características densas. A Figura 12.B mostra que o poliuretano apresenta concavidades resultantes de bolhas, que possuem diâmetro de aproximadamente 1µm. Outra informação relevante é que não houve a observação

de fases distintas no material produzido, mostrando que houve miscibilidade dos polímeros.

Figura 12 - Micrografias (MEV) das Laterais das Membranas (A) PDMS (B) PU (C) 95:5 m/m (D) 90:10 m/m e (E) 85:15 m/m

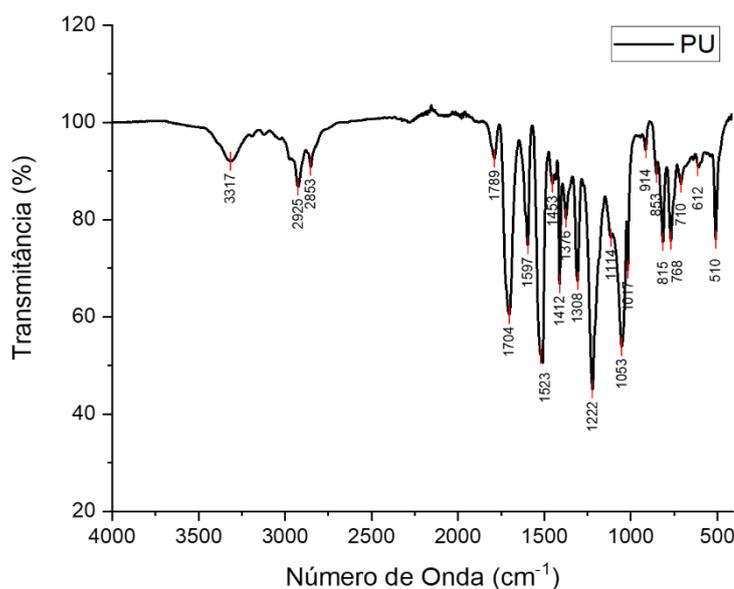


Fonte: AUTORA, 2023

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do poliuretano foram obtidos para identificar os principais grupos funcionais presentes no polímero e avaliar as modificações da estrutura química em diferentes temperaturas de tratamento. Inicialmente, foi realizada uma varredura do espectro do poliuretano seco a 25 °C (Figura 13) utilizado para que fosse possível realizar comparações. Nesse espectro observa-se uma banda em aproximadamente 3317 cm^{-1} , que corresponde a vibração de estiramento da ligação N-H, enquanto a banda próxima de 1523 cm^{-1} confirma a vibração de flexão no plano N-H. As bandas apresentadas em 1704 cm^{-1} e 1222 cm^{-1} são características de estiramento de C=O de ésteres e de vibrações de estiramento assimétrico de C-O (referente a ligação N-CO-O), respectivamente. O alongamento simétrico N-CO-O também é evidente devido a presença da banda em 914 cm^{-1} . As bandas de baixa intensidade em 2925 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} são causadas pelas vibrações de estiramento da ligação C-H. (JIAO et al., 2013)

Figura 13 - Espectro de FTIR de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} do Poliuretano

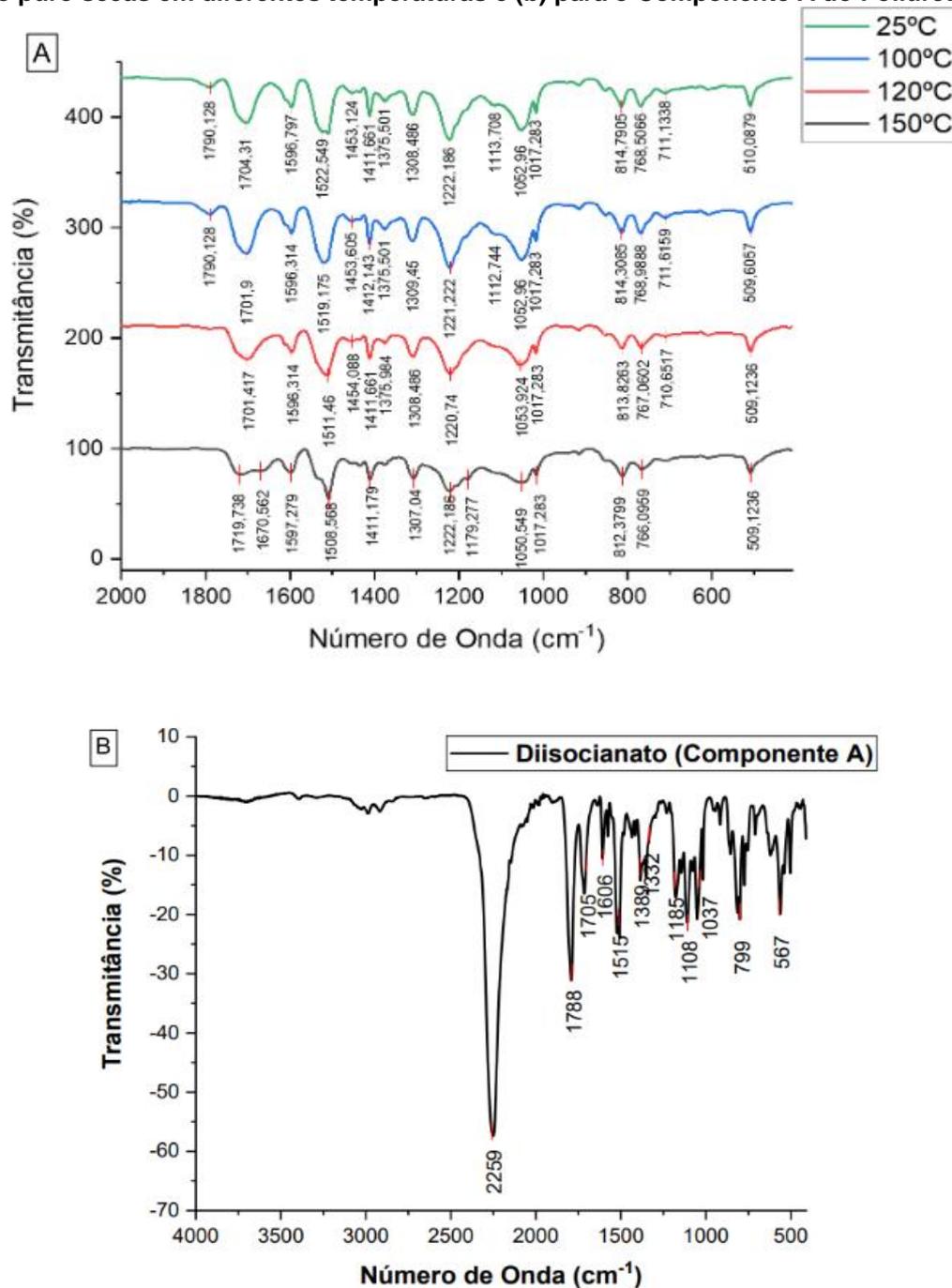


Fonte: AUTORA, 2023

Tendo em vista que não havia informações a respeito da degradação do poliuretano, realizou-se espectros de FTIR do material seco por 1h em 25°C, 100°C, 120°C e 150°C. A Figura 14.A. aponta que não houve degradação do material em temperaturas de até 100°C, evidenciando todas as bandas características do

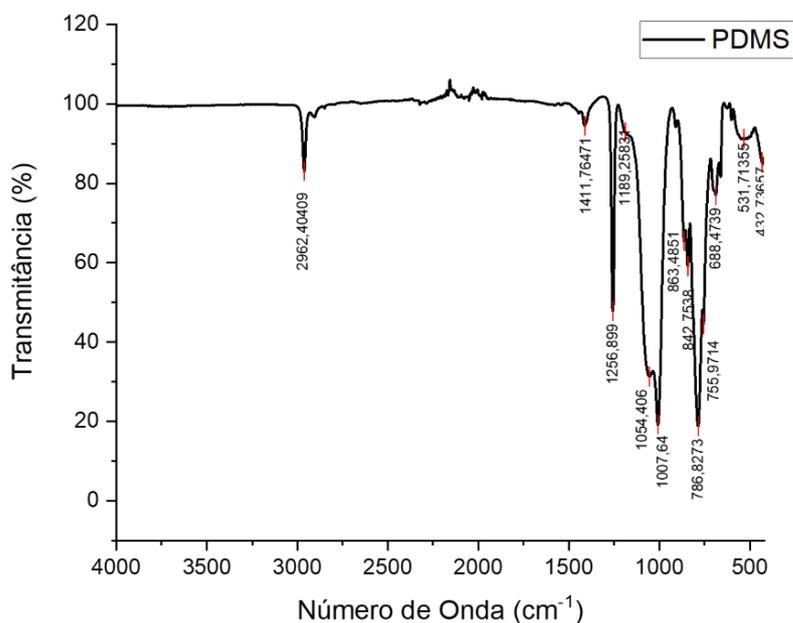
poliuretano. Entretanto, é possível verificar que a 120°C a banda em torno de 1790 cm^{-1} perde intensidade. Por meio do espectro da Figura 14.B referente ao componente A (diisocianato) usado no preparo do poliuretano, entende-se que o pico em 1790 cm^{-1} é referente a um excesso desse componente na membrana, que quando aquecido a uma certa temperatura é perdido.

Figura 14 - Espectro de FTIR na Faixa de 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} para (a) a membrana de Poliuretano puro secas em diferentes temperaturas e (b) para o Componente A do Poliuretano



A Figura 15 mostra o espectro de FTIR do PDMS evidenciando as bandas características deste polímero em 1256 cm^{-1} , que descreve a ligação Si-CH₃, 1054 cm^{-1} , que representa a ligação Si-O-Si, e 786 cm^{-1} , que mostra a presença da ligação Si-(CH₃)₂ (LIU et al., 2012; BODAS et al., 2006).

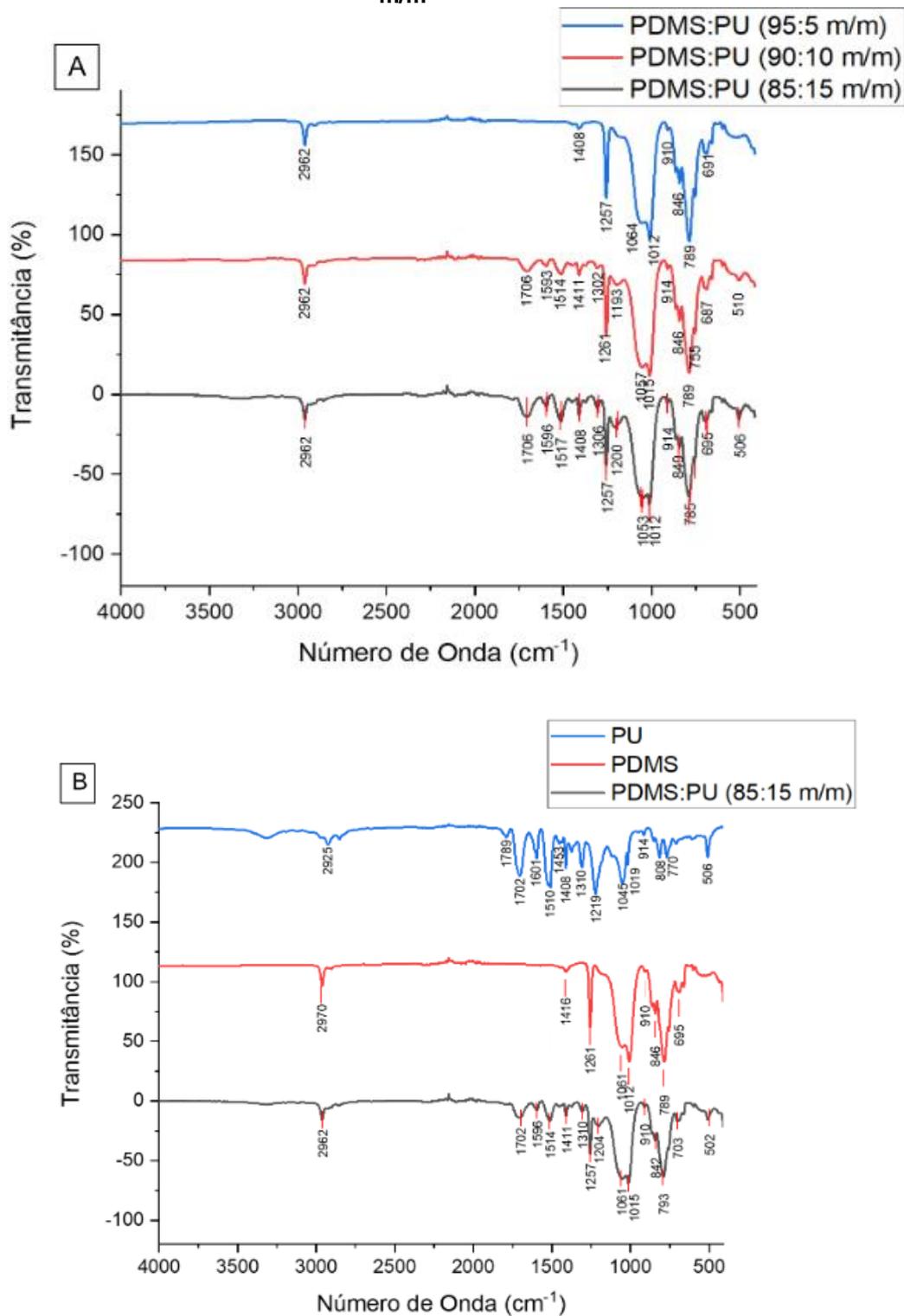
Figura 15 - Espectro de FTIR de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} do PDMS



Fonte: AUTORA, 2023

Os espectros das membranas produzidas a partir da mistura polimérica entre o PDMS e o PU secas na temperatura de 90°C são mostrados na Figura 16.A. Pode-se observar que na mistura com proporção PDMS:PU de 95:5 m/m não se observa as bandas característicos do poliuretano devido a sua baixa concentração na membrana. Estas bandas ficam evidentes apenas nas misturas de 90:10 m/m e 85:15m/m. Para melhor visualização, a Figura 16.B mostra os espectros da membrana de PU e PDMS puros e da membrana fabricada com 85:15 m/m de proporção PDMS:PU, evidenciando as bandas de ambos os polímeros na mistura. Além disso, não é verificada a presença de novas bandas e nem aumento nas mesmas, podendo se concluir que não ocorre ligação química entre esses polímeros.

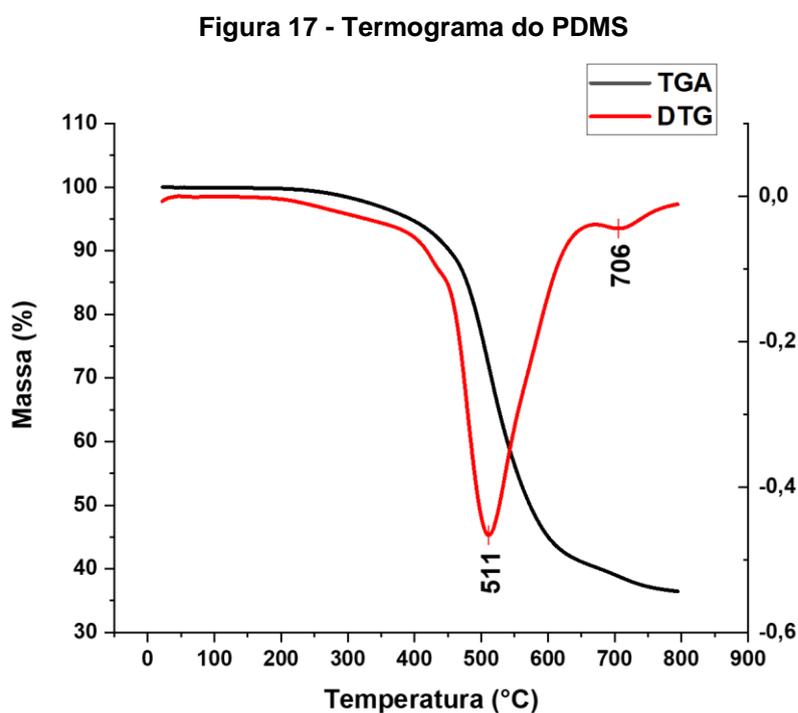
Figura 16 - Espectro de FTIR de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (A) das Membranas Produzidas pela Mistura dos Polímeros e (B) das membranas de PU e PDMS puro, e da mistura PDMS:PU 85:15 m/m



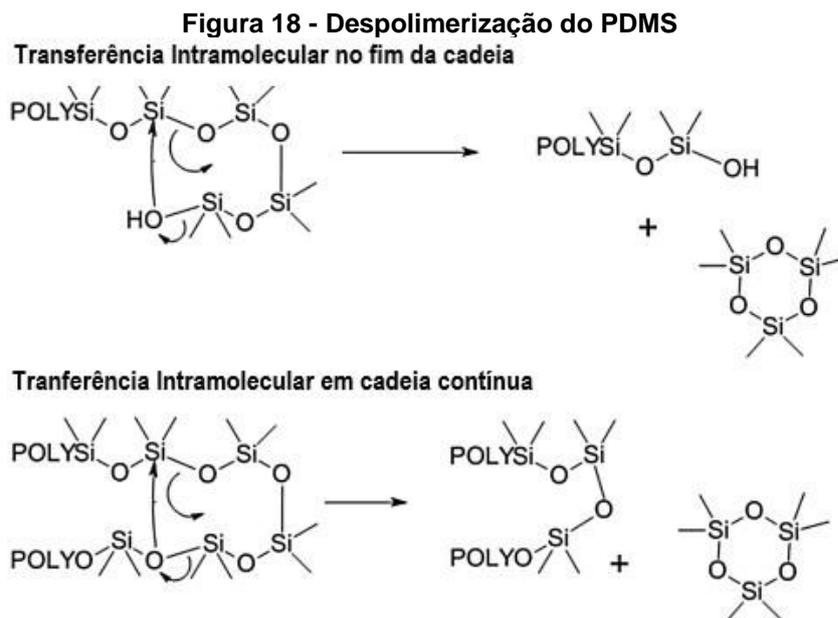
Fonte: AUTORA, 2023

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas puras e de misturas poliméricas foram investigadas por meio da técnica de TGA. A Figura 17 mostra a curva de TGA e DTG para o PDMS em atmosfera inerte. Neste, há apenas uma etapa de perda de massa na temperatura de 511°C, entretanto, apenas 61% foi perdido, sendo necessário aumentar a temperatura para observação do comportamento do material. Grassie e Macfarlane (1978) demonstraram que o PDMS se degrada através de uma reação de despolimerização para produzir siloxanos oligoméricos cíclicos. A despolimerização acontece a partir das extremidades da cadeia e o resultado de reações intramoleculares, como mostra a Figura 18.



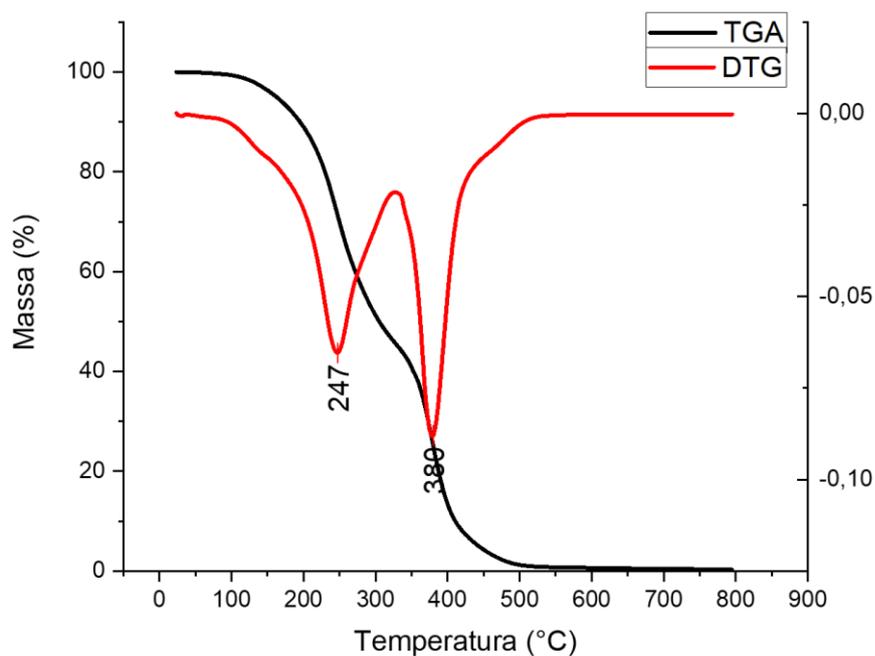
Fonte: AUTORA, 2023



Fonte: LEWICKI et al. (2009) (editada pela autora)

A Figura 19 apresenta a curva de degradação do poliuretano utilizado neste trabalho. O PU começa a se decompor em aproximadamente 247°C, com perda de 54% da massa. A segunda etapa ocorre em 380°C, onde 45% da massa é perdida. Por fim, em 410°C se observa que 100% da massa foi perdida.

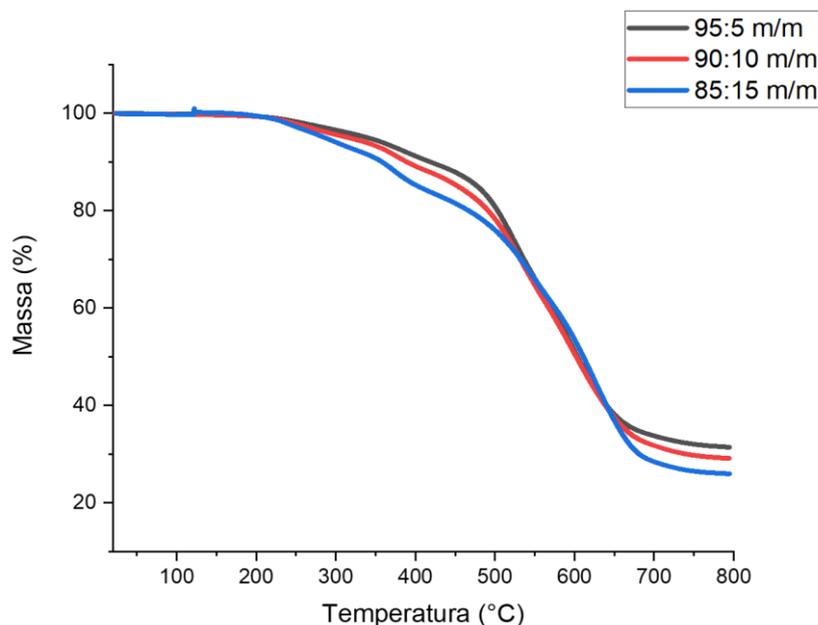
Figura 19 - Termograma do Poliuretano



Fonte: AUTORA, 2023

Na Figura 20, as membranas de mistura polimérica demonstram comportamentos um pouco distintos entre si devido à concentração de poliuretano em suas composições. Entretanto, há perda de massa do material em duas etapas, se comportando de maneira similar ao PDMS puro.

Figura 20 - Termograma das Membranas de Misturas Poliméricas



Fonte: AUTORA, 2023

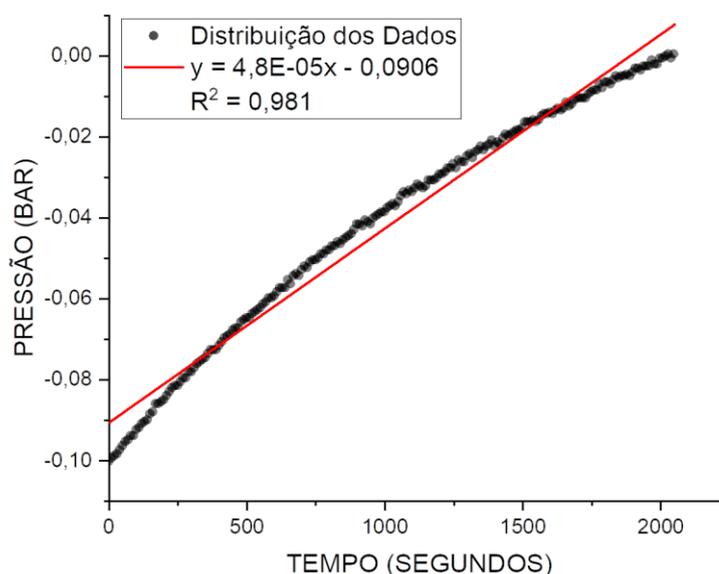
A membrana com 95% de PDMS se comportou de maneira similar a membrana pura, onde foi detectado apenas uma perda de 63% da massa entre 490°C e 656°C. Já nas membranas com 85% e 90% de PDMS, foram detectadas perdas em duas etapas. Para a membrana de 90%, entre 310°C e 312°C perdeu-se 15% da massa, e entre 510°C e 666°C perdeu-se 56% de massa. Para a membrana de 85%, entre 355°C e 388°C houve a perda de 14% de massa, e entre 539°C e 670°C, 58%. Portanto, a membrana com maior concentração de poliuretano se comporta com perdas mais visíveis devido a maior concentração desse polímero que tem início de degradação em menor temperatura. É importante ressaltar que com esses resultados fica evidente a resistência térmica das membranas.

4.3 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO

4.3.1 Membrana de Polidimetilsiloxano (PDMS)

Três amostras do PDMS puro foram fabricadas em batelada e submetidas ao teste de permeação com os gases CO₂ e N₂. Para cada membrana, obteve-se um gráfico semelhante ao exposto na Figura 21, que se refere à permeação do N₂. Para a confecção deste gráfico, utilizou-se os dados de pressão de saída em função do tempo, e realizou-se uma regressão linear a fim de se encontrar a inclinação da reta, que representa a primeira derivada da pressão no tempo ($\frac{dP_2}{dt}$), possibilitando o cálculo da permeabilidade da membrana (Equação 9).

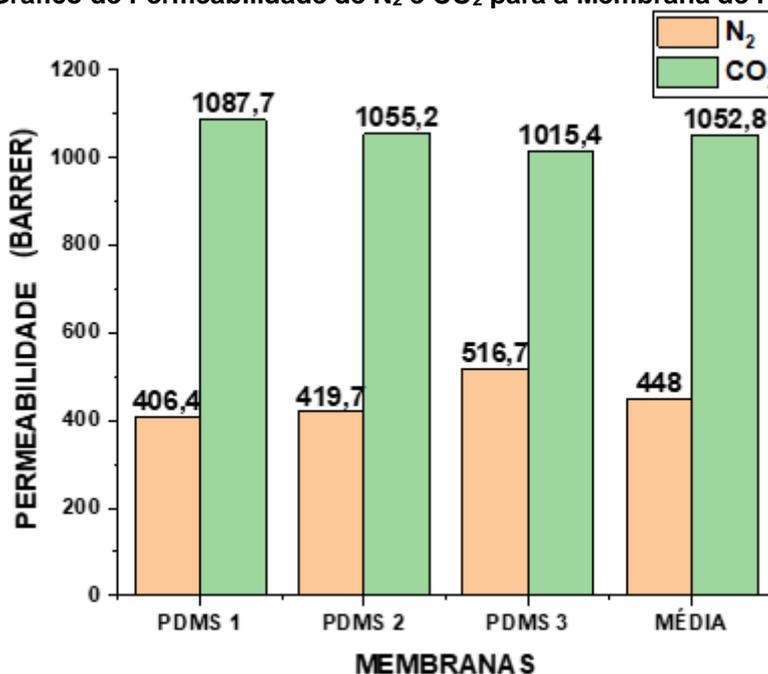
Figura 21 - Gráfico de Pressão de Saída em Função do Tempo para a Membrana de PDMS para o N₂



Fonte: AUTORA, 2023

A Figura 22 descreve as três medidas de permeação do N₂ e CO₂ pela membrana de PDMS puro, mostrando também o resultado médio entre elas.

Figura 22 - Gráfico de Permeabilidade de N₂ e CO₂ para a Membrana de PDMS



Fonte: AUTORA, 2023

A permeabilidade média das três amostras para o nitrogênio (N₂) foi de 448 ± 101 Barrer (1 Barrer = 1 x 10⁻¹⁰ cm³ (CNTP) cm/cm²scmHg). Merkel *et al.* (2000) demonstrou em seu trabalho que o PDMS curado a 100°C poderia atingir uma permeabilidade de 400 Barrer para o N₂. Berean *et al.* (2014) registrou uma faixa de permeabilidade mais ampla, que varia entre 280 e 360 Barrer para a membrana de PDMS (Sylgard 184) reticulada a 25 e a 150°C por 45 minutos. Assim, as amostras de branco de PDMS apresentaram permeabilidades elevadas e similares ao que a literatura descreve. Entretanto, o gráfico representado na Figura 21 mostra que os dados não estão bem ajustados, logo, o R² é bem menor que 1.

A permeabilidade média para a membrana de PDMS para o CO₂ foi de (1053 ± 61) Barrer. Em Berean *et al.* (2014), há uma variação de 1150 a 3190 Barrer dependendo da temperatura de reticulação do material. Para 100°C, o resultado foi de 3190 Barrer e Merkel *et al.* (2000) encontrou um resultado similar, 3200 Barrer. Entretanto, as reticulações das membranas descritas nesses trabalhos foram realizadas por 45 minutos, a variação do tempo pode causar variação nos resultados de permeação. Além disso, por meio da Equação 7, calculou-se a seletividade da membrana e obteve-se 2,35. Berean *et al.* (2014) encontrou seletividade de 6,7 a 75°C e 4,1 a 150°C, de modo que o resultado se mostra mais baixo.

De acordo com os resultados demonstrados tanto neste experimento quanto na literatura, a permeabilidade do material é resultado do tempo e temperaturas de cura do PDMS.

4.3.2 Membrana de Poliuretano (PU)

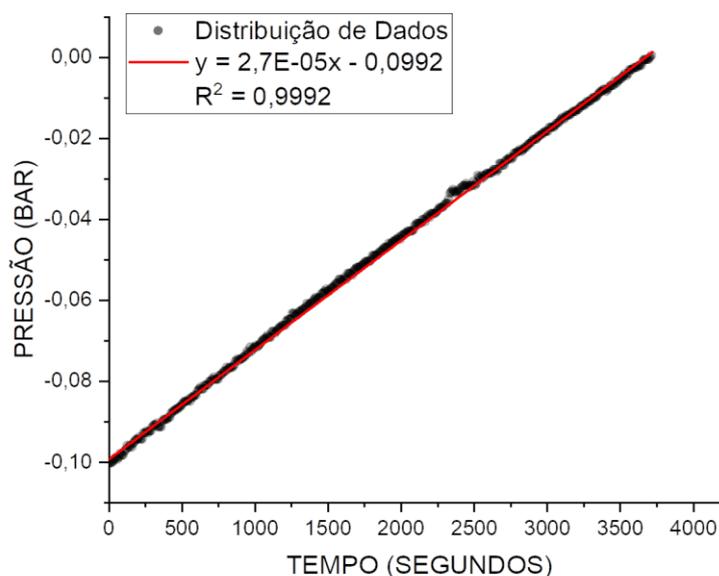
O poliuretano utilizado neste trabalho apresenta características físicas duras e plásticas. Essas foram responsáveis pela difícil vedação no sistema de permeação, de maneira que realizar os testes de permeação com essas membranas não foi possível. A repetibilidade dos resultados é comprometida e não se pode obter dados com precisão.

Além das impossibilidades relatadas acima, o material adquirido não continha a composição exata do polímero em suas informações no rótulo e ficha de especificações, impossibilitando um estudo mais amplo de comparação com a literatura, visto que com a mudança da cadeia extensora do poliuretano, há a mudança na seletividade e permeabilidade da membrana.

4.3.3 Membranas da mistura polimérica PDMS e PU

O procedimento adotado nessa etapa é similar ao descrito anteriormente. As membranas de PDMS:PU 95:5 m/m apresentaram gráficos semelhantes ao descrito na Figura 23. Nessa, a permeabilidade média de N₂ encontrada foi de 296 ± 84 Barrer, representando 13% na variabilidade dos dados.

Figura 23 - Gráfico de Pressão de Saída em Função do Tempo para a Membrana de PDMS:PU (95:5 m/m) para o N₂



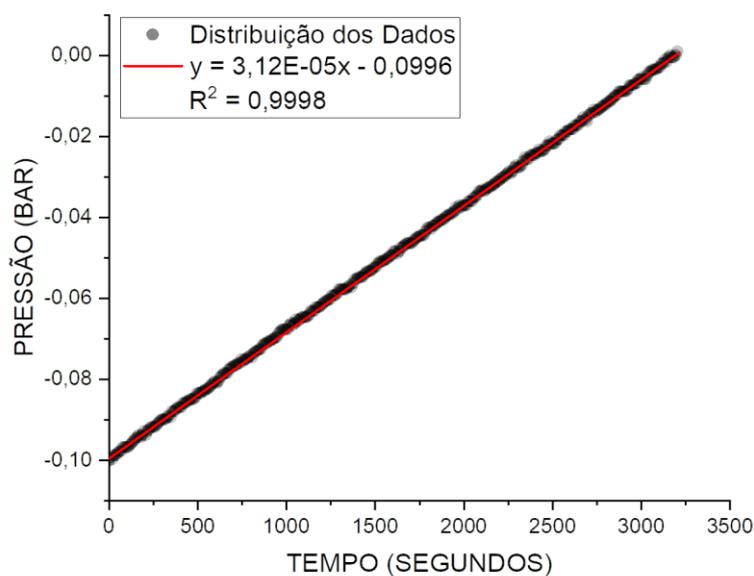
Fonte: AUTORA, 2023

A membrana composta pela mistura polimérica apresentou a propriedade de reduzir a permeabilidade ao gás N₂.

Para a permeabilidade do CO₂, obteve-se 1356 ± 541 Barrer. Os resultados encontrados apresentam intervalos de confiança e desvios padrão elevados, demonstrando baixas exatidão e precisão. A Figura 25 expõe a comparação entre os resultados do branco e das membranas com 5% de PU. Neste, a permeabilidade do CO₂ apresentou média maior que a encontrada no PDMS puro, enquanto houve decréscimo nos resultados para o N₂. Além disso, a seletividade resultante foi de 4,6, sendo mais elevada do que a do PDMS puro.

Para as membranas de 90:10 m/m, permeadas com os gases N₂ e CO₂, a permeabilidade média da triplicata realizada foi de 231 ± 61 Barrer para o N₂ e 1130 ± 450 Barrer para o CO₂. A Figura 24 expõe o gráfico de permeabilidade para o N₂, sendo muito similar ao gráfico obtido para o CO₂.

Figura 24 - Gráfico de Pressão de Saída em Função do Tempo para a Membrana de PDMS:PU (90:10 m/m) para o N₂



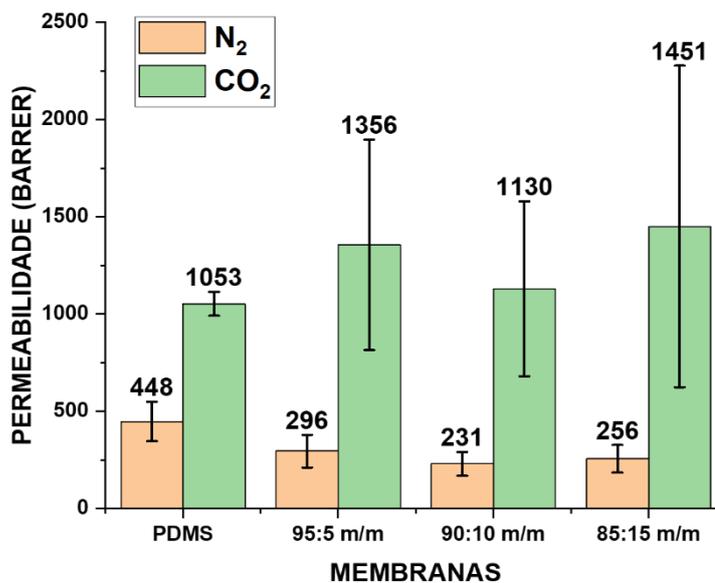
Fonte: AUTORA, 2023

De maneira geral, o comportamento da membrana em relação ao branco é demonstrado na Figura 25 e a partir desse resultado a seletividade pôde ser calculada e obteve-se 4,9.

Por fim, para a membrana com 15% de PU a permeabilidade de N₂ foi de 256 ± 71 Barrer e para o CO₂ 1451 ± 826 Barrer, com seletividade de 5,7.

Realizando a comparação entre a permeação dos gases nas membranas de PDMS puro e as de misturas PDMS:PU fabricadas, foi construído o gráfico representado na Figura 25.

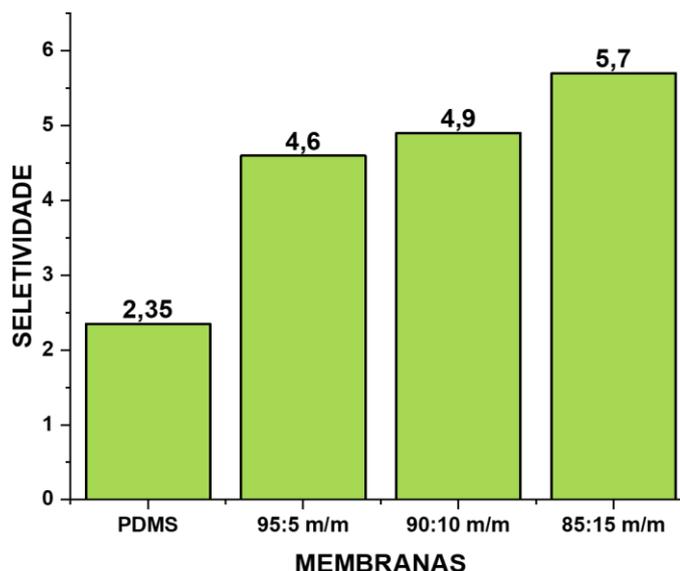
Figura 25 - Gráfico de Comparação entre a Permeação das Membranas



Fonte: Autora, 2023

Em PARK *et al* (2022) e MADHAVAN *et al* (2006) demonstraram em seus trabalhos que a adição de PDMS em poliuretano diminui a permeabilidade do N₂ e aumenta a do CO₂, e mostra que a seletividade dessa mistura gasosa aumenta. Em ambos, o PDMS foi incorporado ao PU por meio de uma rota sintética, ou seja, esses polímeros foram ligados quimicamente. Mesmo não sendo realizadas reações de síntese neste trabalho, a mesma informação é vista na Figura 25, que mostra a comparação entre as membranas mistas e a de PDMS puro. Como pode ser observado, a adição do PU fez com que houvesse diminuição na permeação do N₂ pela membrana e aumento para o CO₂. Além disso, observou-se aumento na seletividade em relação ao PDMS puro, assim como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Gráfico de Comparação entre a Seletividade das Membranas



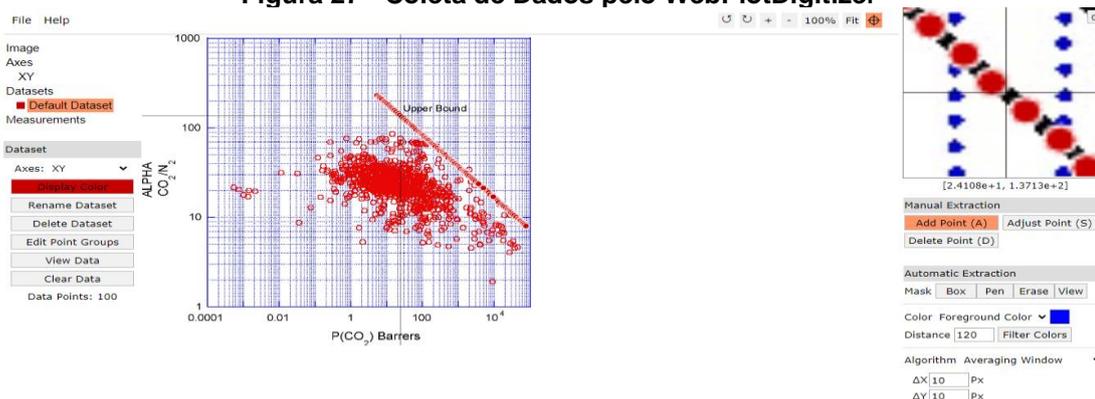
Fonte: AUTORA, 2023

4.3.6 Limite Superior de Robeson

A Figura 8 (seção 2.3.2) representa o Limite Superior de Robeson para o par gasoso CO_2/N_2 de acordo com a literatura. Nesta, há a exposição da performance de uma série de membranas (Robeson, 2008).

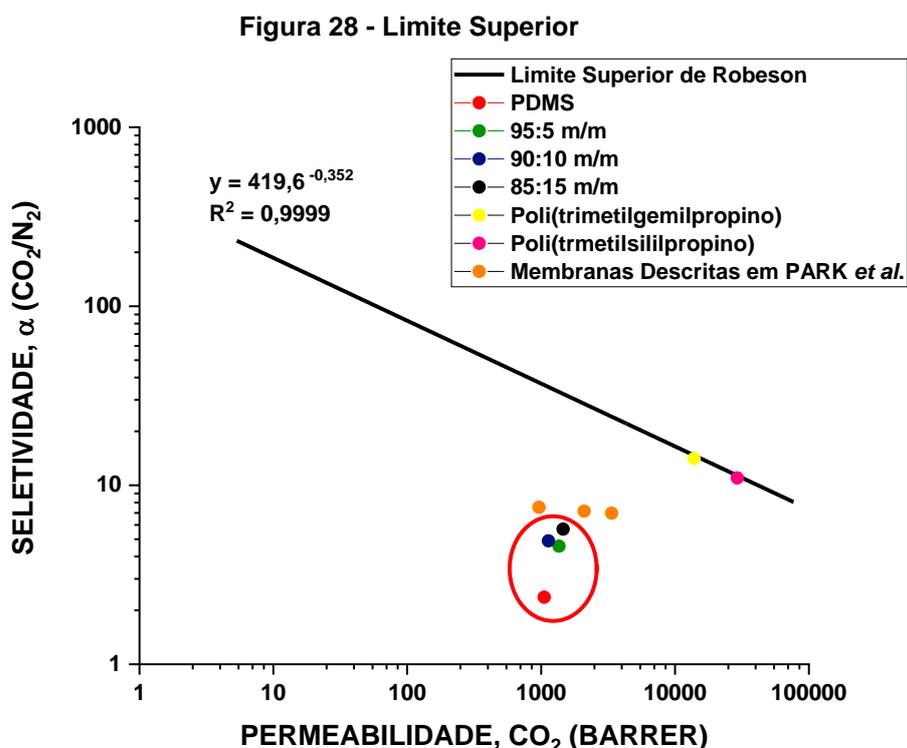
Para que as membranas produzidas neste trabalho pudessem ser comparadas com a literatura, se utilizou o site WebPlotDigitizer (versão 4.6) para catalogar 100 pontos da reta do Limite Superior de Robeson, como é mostrado na Figura 23.

Figura 27 - Coleta de Dados pelo WebPlotDigitizer



Fonte: AUTORA, 2023

Após adquirir os dados do Limite Superior de Robeson, foi possível plotar o gráfico referente ao limite superior por meio do software Origin. Em seguida, os dados de seletividade e permeabilidade de CO₂ das membranas deste trabalho foram plotados a fim de verificar o quão próximo ao limite superior as membranas se encontravam. A Figura 28 a curva de regressão dos pontos catalogados obteve R² igual a 0,9999, indicando boa linearidade e sucesso na coleta dos dados pelo site.



Fonte: AUTORA, 2023

Observando o resultado apresentado, temos que as membranas estão abaixo do Limite Superior, mas ao compara-las com algumas membranas de PDMS incorporado ao poliuretano descritas em PARK *et al* (2002), é observado que, mesmo sem a síntese de incorporação, os resultados gráficos foram próximos. No trabalho de Robeson (2008), materiais como poli(trimetilsililpropino) e poli(trimetilgermilpropino) demonstraram propriedades de limite superior na extremidade de permeabilidade mais alta dos dados, tendo como resultado de permeação de CO₂ em 29000 e 14000 Barrer, e seletividade de CO₂/N₂ em 10,7 e 14, respectivamente. Entretanto, mesmo com os resultados abaixo do limite superior, as membranas de PDMS:PU podem ser interessantes devido ao seu baixo custo e fabricação simples. Embora os resultados das membranas de mistura PDMS/PU fabricadas tiveram valores inferiores,

realizando a comparação entre as membranas, têm-se que a adição de poliuretano ao PDMS fez com que a seletividade CO_2/N_2 e permeabilidade de CO_2 fossem maiores e se aproximasse mais do limite superior, mostrando potencial de melhoramento da membrana de PDMS com a adição de PU.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As caracterizações físico-químicas das membranas fabricadas permitiram a avaliação da morfologia, estrutura química e estabilidade térmica do material. As imagens de MEV demonstraram que as membranas são densas, homogêneas e uniformes, com ausência de grandes defeitos aparentes. Os espectros de FTIR mostraram que houve a mistura efetiva dos polímeros, visto que o espectro de FTIR apresentou bandas referentes tanto do PDMS quanto do PU, sem a presença de novas bandas ou alteração das mesmas, sugerindo que os polímeros não se ligam quimicamente. A técnica de TGA mostrou que as membranas preparadas com a mistura de PU e PDMS começam a degradar acima dos 310°C , sendo assim improvável a degradação da membrana no processo de separação de CO_2/N_2 .

Os testes de permeação mostraram que a presença de PU nas membranas de PDMS resultou no aumento da permeação de CO_2 e diminuição da permeação de N_2 . Além disso, as membranas compostas da mistura de PU e PDMS apresentaram maior seletividade se comparadas a membrana de PDMS puro, sendo a de melhor performance com proporção de PDMS:PU 85:15 m/m com seletividade de 5,7, enquanto que para membrana de PDMS a seletividade foi de 2,35, representando assim um aumento de 41,23% de seletividade. Apesar das membranas preparadas estarem abaixo do limite superior de Robeson, fica evidente que a performance da membrana pode ser melhorada com a adição de uma maior concentração de PU.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outras proporções entre o PDMS e o poliuretano;
- Acrescentar materiais inorgânicos, como zeólitas, e verificar os resultados de seletividade e permeabilidade;
- Realizar análises de DSC para obtenção de maiores informações térmicas das membranas;

BIBLIOGRAFIA

ABEDINI, R.; NEZHADMOGHADAM, A. Application of Membrane in Gas Separation Processes: Its Suitability and Mechanisms. **Petroleum & Coal**, v. 52, n. 2, p. 69–80, 2010.

ANDRADE, K. S. DE. **Produção E Caracterização de Materiais Poliméricos Para Recobrimento de Cabos Condutores**. Dissertação de Mestrado—[s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

BASU, S.; CANO-ODENA, A.; VANKELECOM, I. F. J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 1, p. 31–40, set. 2011.

BEREAN, K. et al. The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 96–104, fev. 2014.

BODAS, D.; KHAN-MALEK, C. Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments. **Microelectronic Engineering**, v. 83, n. 4–9, p. 1277–1279, abr. 2006.

BUDD, P. M.; MCKEOWN, N. B. Highly permeable polymers for gas separation membranes. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 63, 2010.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, n. 6, p. 2395–2402, mar. 2001.

CHAWLA, M. et al. Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Gas Separation. **Chemical Engineering & Technology**, v. 43, n. 2, p. 184–199, 21 nov. 2019.

CHEN, Y. et al. Amine-containing polymer/zeolite Y composite membranes for CO₂/N₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 21–28, jan. 2016.

CLEMENTE, M. et al. DEVELOPMENT OF PREPOLYMER TECHNOLOGY IN THE SYNTHESIS OF A POLYURETHANE BINDER USED IN SOLID ROCKET FUELS. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 982–988, 2014a.

CLEMENTE, M. et al. DEVELOPMENT OF PREPOLYMER TECHNOLOGY IN THE SYNTHESIS OF A POLYURETHANE BINDER USED IN SOLID ROCKET FUELS. **Química Nova**, 2014b.

CUI, Z. F.; JIANG, Y.; FIELD, R. W. Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. In: **Membrane Technology**. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 1–18.

DAVID, O. C. et al. Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 359–368, ago. 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

FREEMAN, B. D. Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. **Macromolecules**, v. 32, n. 2, p. 375–380, 1 jan. 1999.

FU, Y.-J. et al. Development and characterization of micropores in carbon molecular sieve membrane for gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 78–86, ago. 2011.

GRASSIE, N.; MACFARLANE, I. G. The thermal degradation of polysiloxanes—I. Poly(dimethylsiloxane). **European Polymer Journal**, v. 14, n. 11, p. 875–884, jan. 1978.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006.

HONG, T. et al. Polyurethane-based gas separation membranes: A review and perspectives. **Separation and Purification Technology**, v. 301, nov. 2022.

HOUSTON, K. Gas transport characteristics of plasma treated poly(dimethylsiloxane) and polyphosphazene membrane materials. **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1–2, p. 103–112, 1 ago. 2002.

ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. **Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment**. Londres: CRC Press, 2016. v. 3

JIANG, X. (CINDY); DING, J.; KUMAR, A. Polyurethane–poly(vinylidene fluoride) (PU–PVDF) thin film composite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 323, n. 2, p. 371–378, out. 2008.

JIAO, L. et al. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2687–2696, dez. 2013.

JUNIOR, S. V. C. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

KAMBLE, A. R.; PATEL, C. M.; MURTHY, Z. V. P. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111062, jul. 2021.

KOROS, W. J.; MAHAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? **Journal of Membrane Science**, v. 181, n. 1, p. 141, jan. 2001.

LAMPMAN, G. M. et al. **INTRODUÇÃO A ESPECTROSCOPIA**. 4. ed. [s.l.] Cengage CTP, 2010.

LANE, A. M. **Separation Process Essentials**. 1. ed. New York: CRC Press, 2019.

LEWICKI, J. P.; LIGGAT, J. J.; PATEL, M. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1548–1557, set. 2009.

LIU, J. et al. Surface modification of silica and its compounding with polydimethylsiloxane matrix: interaction of modified silica filler with PDMS. **Iranian Polymer Journal**, v. 21, n. 9, p. 583–589, 29 jun. 2012.

MADHAVAN, K.; REDDY, B. S. R. Poly(dimethylsiloxane-urethane) membranes: Effect of hard segment in urethane on gas transport properties. **Journal of Membrane Science**, v. 283, n. 1–2, p. 357–365, out. 2006.

MANNAN, H. A. et al. Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 11, p. 1838–1846, 11 out. 2013.

MERKEL, T. Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures. **Journal of Membrane Science**, v. 191, n. 1–2, p. 85–94, 30 set. 2001.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Enschede: Springer Science & Business Media, 2012.

NEVES, C. DE F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. DE A. M. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 622–628, ago. 2005.

PALCHESKO, R. N. et al. Development of Polydimethylsiloxane Substrates with Tunable Elastic Modulus to Study Cell Mechanobiology in Muscle and Nerve. **PLoS ONE**, v. 7, n. 12, p. e51499, 11 dez. 2012.

PARAENSE, M. O. **Permeação de Gases Através de Membrana Composta por Grafeno e Poli(Dimetilsiloxano)**. Dissertação de Mestrado—[s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

PARK, H. B.; KIM, C. K.; LEE, Y. M. Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 204, n. 1–2, p. 257–269, jul. 2002.

PETROPOULOS, J. H. Mechanisms and Theories For Sorption and Diffusion of Gases in Polymers. In: **Polymeric Gas Separation Membranes**. [s.l.] CRC Press, 2018. p. 17–81.

PORCIÚNCULA, C. B. DA. **Simulação Fluidodinâmica Computacional de Processos de Separação por Membranas**. Dissertação de Mestrado—[s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

POWELL, C. E.; QIAO, G. G. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1–2, p. 1–49, 1 ago. 2006.

PURKAIT, M. K.; SINGH, R. **Membrane Technology in Separation Science**. New York: CRC Press, 2018.

RANGEL, L. P.; BÜCHLER, P. M. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 957–963, dez. 2005.

RICCI, E.; MINELLI, M.; DE ANGELIS, M. G. Modelling Sorption and Transport of Gases in Polymeric Membranes across Different Scales: A Review. **Membranes**, v. 12, n. 9, p. 857, 31 ago. 2022.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, jul. 2008.

RUFFORD, T. E. et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 94–95, p. 123–154, set. 2012.

SANDERS, D. F. et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. **Polymer**, v. 54, n. 18, p. 4729–4761, ago. 2013.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2022.

SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review. **Carbon**, v. 42, n. 2, p. 241–259, 2004.

SEETHAPATHY, S.; GÓRECKI, T. Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 750, p. 48–62, out. 2012.

SHIRVANI, H. et al. Influence of Blend Composition and Silica Nanoparticles on the Morphology and Gas Separation Performance of PU/PVA Blend Membranes. **Membranes**, v. 9, n. 7, p. 82, 5 jul. 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002a.

SPINACÉ, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, fev. 2005.

TALAKESH, M. M. et al. Gas separation properties of poly(ethylene glycol)/poly(tetramethylene glycol) based polyurethane membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 415–416, p. 469–477, out. 2012.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1991.

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 1–2, p. 1–21, nov. 1995.

WOLF, M. P.; SALIEB-BEUGELAAR, G. B.; HUNZIKER, P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 83, p. 97–134, ago. 2018a.

YAMPOLSKII, Y. Fundamental science of gas and vapour separation in polymeric membranes. In: **Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 22–55.

ZHAO, S. et al. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 180–206, ago. 2016.