

CAMILA CARMINATTI CHERUBINI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA USO NA SEPARAÇÃO DE GASES**

JOINVILLE

2012

CAMILA CARMINATTI CHERUBINI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA USO NA SEPARAÇÃO DE GASES**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville.
Orientadora: Prof. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider.

Co-orientadora: Prof. Dra. Mara Zeni Andrade.

JOINVILLE

2012

Termo de Aprovação

“Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso na separação de gases”

por

Camila Carminatti Cherubini

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.

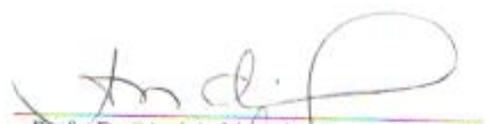


Prof. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider
Orientadora (UNIVILLE)

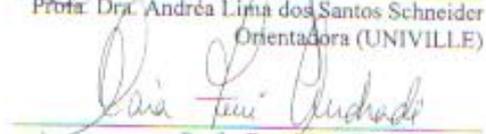


Prof. Dra. Elisabeth Wisbeck
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Mara Zeni Andrade
Co-Orientadora (UCS)



Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
(UFSC)



Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva
(UNIVILLE)

Joinville, 06 de julho de 2012.

Dedicada a Deus, ao meu marido, Carlos André Carvalho, aos meus pais, Aduary Francisco Cherubini e Ivanice Carminatti e à minha irmã Claudia Caroline Carminatti Cherubini, pelo amor, compreensão e por serem as pessoas mais importantes da minha vida.

"Vivemos em uma época perigosa. O homem domina a natureza antes que tenha aprendido a dominar a si mesmo".

Albert Schweitzer

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo, principalmente pela força para realização deste trabalho.

Ao meu marido Carlos André Carvalho, pelo amor, carinho, incentivo, paciência, orientação e compreensão, que com certeza foram imprescindíveis e muito importantes para chegar ao fim desta etapa.

Aos meus pais Adaury Francisco Cherubini e Ivanice Carminatti, pelo amor, ensinamentos, apoio nos momentos difíceis, confiança e que me incentivaram muito para chegar até aqui.

À minha irmã Claudia Caroline Carminatti Cherubini pela amizade, carinho e momentos de descontração.

À minha orientadora e amiga professora Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider pela orientação e confiança dedicados a mim durante todo o mestrado.

À minha co-orientadora professora Dra. Mara Zeni Andrade pela orientação, apoio e incentivo na realização deste trabalho.

A Universidade de Caxias do Sul – RS, por me receberem no laboratório de pesquisa e apoiarem para realização da parte experimental.

Ao colega Dionísio Biron pela ajuda na realização dos testes de permeação.

A grande amiga Jocelei Duarte pelas longas conversas, incentivo, ensinamentos até a última hora, paciência e vários momentos de descontração.

A Patrícia Poletto pelos ensinamentos, paciência e companhia na hora chá.

A Francine Isotton pela amizade, discussões sobre o trabalho e os momentos de descontração no laboratório, às vezes meio nojentos.

As professoras da Universidade de Caxias do Sul-RS, Dra. Rosmary Brandalise, Dra. Venina dos Santos e Msc. Maria Alice Reis Pacheco, pela ajuda, dedicação e paciência.

A Matheus Poletto pela ajuda na análise dos resultados.

Aos professores do Mestrado em Engenharia de Processos, pelo conhecimento compartilhado.

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

A Capes pelo apoio financeiro durante o início do mestrado.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Obrigada!

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO..... | 9 |
| ABSTRACT | 10 |
| PUBLICAÇÕES..... | 11 |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | 11 |
| LISTA DE TABELAS | 14 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 16 |
| INTRODUÇÃO | 17 |
| 1. OBJETIVOS | 19 |
| 1.1 Objetivo geral | 19 |
| 1.2. Objetivos específicos | 19 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 20 |
| 2.1 Emissão de gases de efeito estufa na indústria de petróleo e gás natural..... | 20 |
| 2.2 Métodos de separação e recuperação de gases..... | 21 |
| 2.2.1 Processos de separação por membranas | 24 |
| 2.2.1.1 Separação de gases por membranas..... | 28 |
| 2.3 Preparação de membranas poliméricas | 33 |
| 2.3.1 Preparação de membranas por inversão de fase..... | 34 |
| 2.4 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) | 36 |
| 2.5 Microcristais de celulose (MCC)..... | 38 |
| 3. METODOLOGIA..... | 41 |
| 3.1 Materiais..... | 41 |
| 3.2 Métodos..... | 41 |
| 3.2.1 Processo de preparação das membranas..... | 41 |
| 3.2.2 Caracterização das membranas..... | 43 |
| 3.2.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 43 |
| 3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) | 43 |
| 3.2.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 43 |
| 3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 44 |
| 3.2.2.5 Ângulo de contato (θ) | 44 |

| | |
|---|----|
| 3.2.2.6 Espessura | 45 |
| 3.2.2.7 Permeabilidade (P) e seletividade (α) a gases | 45 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 48 |
| 4.1. Caracterização das membranas..... | 48 |
| 4.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 48 |
| 4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA) | 55 |
| 4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)..... | 59 |
| 4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 64 |
| 4.1.5 Ângulo de contato (θ) | 70 |
| 4.1.6 Permeabilidade (P) e Seletividade (α) a gases puros | 72 |
| CONCLUSÃO..... | 79 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 81 |
| REFERÊNCIAS..... | 81 |

RESUMO

As atividades humanas potencializam as concentrações de gases de efeito estufa (GEE) desde 1750. Devido a este aumento sabe-se da necessidade de separar e capturar estes gases, porém os processos de separação convencionais são os responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. Como alternativa, tem-se buscado processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético. As membranas de separação de gases se tornaram atrativas devido sua simplicidade, fácil ampliação e operação, baixa manutenção, eficiência energética e baixo custo. Com o objetivo de separar os gases de CO₂ e N₂ do gás natural, da utilização dos GEE, neste trabalho foram preparadas e caracterizadas membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) em forma de filmes, com e sem adição de microcristais de celulose (MCC). No presente trabalho foram preparadas membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) em diferentes concentrações (10, 17 e 20% m/m), com ou sem adição de microcristais de celulose (MCC) (1% m/m) tendo N,N'-dimetilformamida (DMF) como solvente, pelo método de inversão de fases, imersão precipitação. Estas membranas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ângulo de contato (θ) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida foram avaliadas quanto à permeabilidade aos gases CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano) e N₂ (nitrogênio) e seletividade à CO₂/CH₄ e N₂/CH₄. As membranas com menores espessuras, maiores comprimentos de "macrovoids" e aparência esponjosa apresentaram maiores valores de permeabilidade. As membranas apresentaram a seguinte permeação quanto aos gases testados: CH₄>N₂>CO₂. Os melhores valores foram obtidos para as membranas com concentração de PVDF igual a 20% (m/m). Observou-se também a retenção do solvente DMF nos espaços livres, confirmados pelas análises de TGA e FTIR. Presume-se que o PVDF tenha maior afinidade as moléculas de CH₄ e ocorra repulsão com o N₂ e CO₂, o que pode ser confirmado com as análises de ângulo de contato. O ângulo de contato (θ) obtido quando *n*-hexano foi utilizado, por ser uma molécula apolar, composta de carbono e hidrogênio, assim como o CH₄, foi igual a zero, evidenciando afinidade com PVDF. Os testes realizados com H₂O formaram θ com ~ 62°, evidenciando que houve repulsão entre os pares de elétrons não ligantes do oxigênio da água e os pares de elétrons não ligantes do flúor presentes na membrana. O mesmo aconteceu quando a membrana foi testada com CO₂. Conclui-se que com maior concentração de PVDF (20% m/m) as membranas apresentaram maior afinidade com o gás CH₄ e menor aos gases N₂ e CO₂.

Palavras-chave: poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), microcristais de celulose (MCC), N,N'-dimetilformamida (DMF), membrana, permeabilidade, separação de gases.

ABSTRACT

Human activities have increased concentrations of greenhouse gases (GHGs) since 1750. Because of this increase is known of the need to separate and capture these gases, but the conventional separation processes are responsible for the higher production costs in the chemical, petrochemical and related. Alternatively, it has been attempted separation processes more economical and less energy consumption. The gas separation membranes have become attractive due to its simplicity, easy expansion and operation, low maintenance, energy efficiency and low cost. In order to separate the CO₂ and N₂ gases from natural gas, the use of greenhouse gases, in this work were prepared and characterized membranes of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in the form of films, with and without added cellulose microcrystals (MCC). In this work were prepared membranes of PVDF in different concentrations (10, 17 and 20% w/w), with or without addition of microcrystals of cellulose (MCC) (1% w/w) with N,N'-dimethylformamide (DMF) as solvent, at phase inversion method, immersion precipitation. These membranes were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), contact angle (θ) and scanning electron microscopy (SEM). They were then evaluated for their permeability to gases CO₂ (carbon dioxide), CH₄ (methane) and N₂ (nitrogen) and the selectivity CO₂/CH₄ and N₂/CH₄. The membranes with smaller thicknesses, lengths larger of "macrovoids" and spongy appearance showed higher permeability values. The membranes showed the following permeability in the tested gases: CH₄>N₂>CO₂. The best values were obtained for membranes with PVDF 20% (w/w). It was also observed retention of solvent in DMF spaces, confirmed by FTIR analysis and TGA. It is assumed that the PVDF has more affinity with molecules CH₄ and of repulsion occurs with N₂ and CO₂, which can be confirmed by the contact angle analysis. The contact angle (θ) obtained when *n*-hexane was used, being a nonpolar molecule composed of carbon and hydrogen as well as CH₄, it was zero, showing affinity for PVDF. The tests performed with H₂O formed $\theta \sim 62^\circ$, showing that there is repulsion between electron pairs not ligands of oxygen of the water and electron pairs not ligands of fluorine ligands present in the membrane. The same happened when the membrane was tested with CO₂. It can be said that with higher concentration of PVDF (20% w/w) in the membranes showed higher affinity for the gas to CH₄ and lower to the N₂ and CO₂ gas.

Keywords: poly(vinylidene fluoride) (PVDF), microcrystals cellulose (MCC), N,N'-dimethylformamide (DMF), membrane, permeability, gas separation.

PUBLICAÇÕES

CHERUBINI, C.C.; SANTOS, V.; SCHNEIDER, A. L. S.; ZENI, M. **Membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com microfibras de celulose aplicadas ao processo de separação de gases.** *In* VIII Congresso Ibero-Americano em Ciencia y Tecnología de Membranas, Salta – Argentina. VIII Congreso Ibero-Americano em Ciencia y Tecnología de Membranas - livro de resumos, 2012.

BIRON, D.S.; CHERUBINI, C.C.; GOMES, L.B.; SANTOS, V.; SCHNEIDER, A. L. S.; ZENI, M. **Gas separation membranes prepared with alumina/PVDF composites with low energy consumption.** *In* Conference Desalination for the Environment Clean Water and Energy, 2012, Barcelona – Espanha. Conference Desalination for the Environment Clean Water and Energy - livro de resumos, 2012.

BIRON, D.S.; CHERUBINI, C.C.; GOMES, L.B.; SANTOS, V.; SCHNEIDER, A. L. S.; ZENI, M. **Gas separation membranes prepared with alumina/PVDF composites with low energy consumption.** Artigo aceito para publicação no Desalination and Water Treatment, in press, doi: 10.1080/19443994.2012.705505.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Representação de um processo de separação por membranas (PSM)..... | 24 |
| Figura 2 - Representação dos principais tipos de membranas..... | 27 |
| Figura 3 – Representação do mecanismo de transporte de gás para membranas densas (P2 = pressão de entrada, P1 = pressão de saída, C2 = C = C1 = concentração do polímero)..... | 30 |
| Figura 4 – Diagrama esquemático dos fluxos de transferência de massa de solvente e não-solvente para membranas poliméricas pela técnica de imersão-precipitação. | 35 |
| Figura 5 – Imagem de membrana de polisulfona preparadas por imersão-precipitação com formação de <i>macrovoids</i> | 36 |
| Figura 6 - Representação da estrutura química do monômero de PVDF..... | 37 |
| Figura 7 - Representação da estrutura química da celulose. | 39 |
| Figura 8 - Fluxograma do método de preparação das membranas de PVDF. | 42 |
| Figura 9 – Imagem do sistema de permeação de gases com cela plana utilizada para medidas de permeação de gases. | 46 |
| Figura 10 – FTIR do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3. | 49 |
| Figura 11 – FTIR do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3 abaixo de 1500 cm ⁻¹ | 49 |
| Figura 12 - FTIR do DMF puro e das membranas M2 e M3..... | 52 |
| Figura 13 – FTIR do PVDF e MCC puro e das membranas M4 e M5. | 53 |
| Figura 14 – FTIR do PVDF puro e das membranas M4 e M5. | 55 |
| Figura 15 – Curvas de TGA do PVDF puro e membranas M1, M2 e M3. | 56 |
| Figura 16 – Curvas de TGA do PVDF e MCC puros e membranas M4 e M5. | 56 |
| Figura 17 – Curvas de DSC endotérmico do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3, relativas à 1ª varredura. | 59 |
| Figura 18 – Curva de DSC endotérmico do MCC puro. | 60 |
| Figura 19 – Curvas de DSC endotérmico do MCC puro e das membranas M4 e M5, relativas à 1ª varredura. | 61 |
| Figura 20 – Curvas de DSC exotérmico do PVDF puro e das membranas M1, M2, M3, M4 e M5. | 63 |
| Figura 21 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M1: a) seção transversal (1000X), b) seção transversal (2000X), c) seção transversal (5000X), d) superfície (500X)..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M2: a) seção transversal (1000X), b) seção transversal (2000X), c) seção transversal (5000X), d) superfície (500X)..... | 66 |
| Figura 23 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M3: a) seção transversal (1000X), b) seção transversal (2000X), c) seção transversal (5000X), d) superfície (500X)..... | 67 |
| Figura 24 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M4: a) seção transversal (1000X) aparecendo MCC, b) seção transversal (1000X), c) seção transversal (2000X) aparecendo MCC, d) seção transversal (2000X), e) seção transversal (5000X), f) superfície (500X)..... | 68 |
| Figura 25 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M5: a,b) seção transversal (1000X) aparecendo MCC, c) seção transversal (1000X), d) seção transversal (2000X), e) superfície (500X). | 69 |
| Figura 26 – Densidade eletrônica do CO ₂ a) e da H ₂ O b). Áreas em vermelho são regiões com carga líquida negativa e as em azuis são regiões de carga líquida positiva. | 70 |
| Figura 27 – Membrana M1: a) Permeabilidade aos gases CO ₂ (→◆), N ₂ (→■) e CH ₄ (→★), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N ₂ /CH ₄ (→◆) e CO ₂ /CH ₄ (→■), em função da diferença de pressão..... | 73 |
| Figura 28 – Membrana M2: a) Permeabilidade aos gases CO ₂ (→◆), N ₂ (→■) e CH ₄ (→★), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N ₂ /CH ₄ (→◆) e CO ₂ /CH ₄ (→■), em função da diferença de pressão..... | 74 |
| Figura 29 – Membrana M3: a) Permeabilidade aos gases CO ₂ (→◆), N ₂ (→■) e CH ₄ (→★), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N ₂ /CH ₄ (→◆) e CO ₂ /CH ₄ (→■), em função da diferença de pressão..... | 75 |
| Figura 30 – Membrana M5: a) Permeabilidade aos gases CO ₂ (→◆), N ₂ (→■) e CH ₄ (→★), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N ₂ /CH ₄ (→◆) e CO ₂ /CH ₄ (→■), em função da diferença de pressão..... | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Comparação entre tecnologias convencionais de separação de gases | 23 |
| Tabela 2 – Comparação de custos entre diferentes tecnologias para separar N ₂ do gás natural..... | 23 |
| Tabela 3 – Processos de separação por membranas e suas aplicações..... | 26 |
| Tabela 4 – Principais aplicações das membranas de separação de gases | 29 |
| Tabela 5 – Permeabilidade de CO ₂ , N ₂ e CH ₄ e seletividade CO ₂ /CH ₄ e CH ₄ /N ₂ para diferentes polímeros..... | 32 |
| Tabela 6 – Concentração das soluções para obtenção das membranas de PVDF .. | 42 |
| Tabela 7 – Absorções características do PVDF na região do infravermelho e suas atribuições..... | 48 |
| Tabela 8 – Absorções do PVDF na literatura, PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3 na região do infravermelho e suas fases cristalinas | 50 |
| Tabela 9 – Absorções características da celulose na região do infravermelho e suas atribuições..... | 53 |
| Tabela 10 – Absorções do MCC puro e das membranas M4 e M5 na região do infravermelho..... | 54 |
| Tabela 11 - Temperaturas de degradação das amostras de PVDF puro, MCC puro e das membranas..... | 58 |
| Tabela 12 - Temperatura de fusão do PVDF e das membranas M1, M2 e M3 | 59 |
| Tabela 13 - Temperatura de fusão do PVDF e MCC puros e destes nas membranas M4 e M5 | 61 |
| Tabela 14 – Temperaturas de fusão, entalpias de cristalização e graus de cristalinidade das membranas M1, M2, M3, M4, M5, PVDF e MCC puros | 62 |
| Tabela 15 – Temperaturas de cristalização exotérmica (T _c) e entalpia (ΔH) das membranas M1, M2, M3, M4, M5 e do PVDF puro. | 63 |
| Tabela 16 – Medidas do ângulo de contato de água com as membranas M1, M2, M3, M4 e M5 | 71 |
| Tabela 17 - Testes de permeabilidade para a membrana M1, com variação de pressão de 2 a 4 bar | 73 |
| Tabela 18 - Testes de permeabilidade para a membrana M2, com variação de pressão de 2 a 8 bar | 74 |

| | |
|--|----|
| Tabela 19 - Testes de permeabilidade para a membrana M3, com variação de pressão de 2 a 8 bar | 75 |
| Tabela 20 - Testes de permeabilidade para a membrana M4 em pressão de 2 bar .. | 76 |
| Tabela 21 - Testes de permeabilidade para a membrana M5, com variação de pressão de 2 a 8 bar | 76 |
| Tabela 22 – Valores de permeabilidade e seletividade em pressão de 2 bar e espessura das membranas M1, M2, M3, M4 e M5 | 77 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Análise termogravimétrica – TGA

Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Entalpia de fusão – ΔH_f

Entalpia de fusão supondo o polímero 100 % cristalino – ΔH_f°

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier – FTIR

Gases de efeito estufa – GEE

Grau de cristalinidade – X_c

Massa molar – MM

Microcristais de celulose – MCC

Microscopia eletrônica de varredura – MEV

N,N'-Dimetilformamida – DMF

N,N'-Dimetilacetaminada – DMA

N'-Metil-N'-Pírolidona – NMP

Parte por bilhão – ppb

Parte por milhão – ppm

Permeabilidade a gases – P

Poli(éter amida), PEBA

Poli(éter sulfona) sulfonada – SPES

Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF

Poli(metil metacrilato) – PMMA

Poliuretano – PU

Processo de separação por membranas – PSM

Seletividade – α

Temperatura na qual a degradação é máxima – T_{pico}

Temperatura de fusão – T_f

Temperatura de início de degradação extrapolada – T_{onset}

Temperatura final de degradação extrapolada – T_{endset}

Temperatura de transição vítrea – T_g

Tetrahidrofurano – THF

INTRODUÇÃO

As atividades humanas potencializam as concentrações de gases de efeito estufa (GEE) desde 1750, principalmente os gases dióxido de carbono (CO_2), que são lançados na atmosfera devido ao uso de combustíveis fósseis e a mudança do uso da terra (desmatamento, queimadas, etc), o gás metano (CH_4), lançado devido ao uso de combustíveis fósseis e agricultura e o óxido nitroso (N_2O) devido principalmente à agricultura (IPCC, 2007).

O relatório especial sobre cenários de emissões projetam um aumento de emissões globais de GEE de até 90% entre 2000 e 2030, sendo que nestes cenários, os combustíveis fósseis estão cogitados como dominantes no ramo de energia até 2030. Dessa forma as emissões de CO_2 , considerando o uso de energia entre 2000 e 2030, estão projetadas para crescer de 40 a 110% neste período (IPCC, 2007).

Devido a este aumento de GEE sabe-se da necessidade de separar e capturar estes gases, porém os processos de separações convencionais são os responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. Devido estes custos, tem-se buscado processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético (RUTHVEN *et al.*, 1994).

O consumo mundial de gás natural é de 3,1 trilhões de metros cúbicos por ano, e a indústria de petróleo e gás natural é de longe a com a maior aplicação de processos de separação de gases. Sua maior composição é de metano (30 – 90 %), mas também contêm hidrocarbonetos, CO_2 , sulfeto de hidrogênio, nitrogênio (N_2), entre outros (SCHOLEN *et al.*, 2012). A concentração de N_2 no gás natural deve ser de no máximo 4% da sua composição, porém existem reservas em que este percentual é maior. Este percentual em excesso é usualmente retirado do gás natural através de processos de destilação criogênica, absorção ou adsorção (LOKHANDWALA *et al.*, 2010).

Os processos mais utilizados para separação de gases são a destilação criogênica, absorção e adsorção, porém estes métodos têm algumas desvantagens, como: alto custo, alto consumo de energia, baixa separação ou recuperação de gases e/ou necessidade de altas pressões de operação (RAVANCHI, 2009), porém

tem havido um crescimento constante em atividades de pesquisa e em aplicações comerciais de processos de separação baseados em membranas poliméricas.

A primeira membrana de separação de gases, comercialmente significativa, foi apresentada em 1979 e foi utilizada industrialmente 10 anos depois. Elas se tornaram atrativas devido à sua fácil ampliação ou operação, baixa manutenção, eficiência energética e baixo custo (RAVANCHI *et al.*, 2009; NOBLE & STERN, 1995).

Estas membranas têm sua maior aplicação nas indústrias químicas e petroquímicas, para fornecimento de gases puros ou enriquecidos e separação de gases, como por exemplo, misturas de CO₂ e CH₄, principais gases de efeito estufa (RAVANCHI *et al.*, 2009, SCOTT, 1995).

A Petrobrás, desde 2003, tem adotado medidas que melhoram o aproveitamento do gás e, conseqüentemente, evitaram a queima destes, deixando de lançar estes gases para a atmosfera (REVISTA PETROBRÁS, 2009). Segundo a Petrobrás, parte do CO₂ capturado poderá ser usado para a recuperação avançada de petróleo, na produção de uréia (componente básico de fertilizantes nitrogenados), e em médio ou longo prazo, o CO₂ capturado poderá ser usado na produção de microalgas, que, por sua vez, podem ser utilizadas na produção de biodiesel. (REVISTA PETROBRÁS, 2008).

Diversos polímeros têm sido estudados para preparação de membranas para separação de gás, sendo que o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polímero comumente aplicado em ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF), são estudados por alguns pesquisadores para aplicação em processos de absorção de CO₂, purificação de água, tratamento de efluentes, hemodiálise e, na indústria petroquímica, para separação de gases (SOLVAY, 2011; LIU *et al.*, 2011, MANSOURIZADEH & ISMAIL, 2011; WANG *et al.*, 2009). Para reforço nas membranas, o uso de materiais rígidos tem sido utilizado, um dos exemplos desses materiais são os cristais de celulose, que possuem excelentes propriedades mecânicas (SILVA & D'ALMEIDA, 2009).

Devido à necessidade de separar os gases de CO₂ e N₂ do gás natural, da possível utilização dos GEE, tendo em vista um processo econômico, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) em forma de filmes, com e sem adição de microcristais de celulose (MCC), utilizando N,N'-Dimetilformamida (DMF) como solvente, para aplicação na separação dos gases dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e metano (CH₄).

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Caracterizar membranas de poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) para uso na separação dos gases dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e metano (CH₄), testados separadamente.

1.2. Objetivos específicos

1. preparar membranas de PVDF com diferentes concentrações de polímero com adição ou não de microcristais de celulose (MCC);
2. investigar a microestrutura e morfologia das membranas por meio de análise espectroscópica e microscopia;
3. estudar as curvas de fusão e cristalização das membranas em função da composição (concentração de polímero e adição de MCC);
4. determinar a permeabilidade das membranas aos gases CO₂, N₂ e CH₄, em diferentes pressões;
5. determinar a seletividade das membranas de PVDF aos gases N₂/CH₄ e CO₂/CH₄.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Emissão de gases de efeito estufa na indústria de petróleo e gás natural

O aumento global nas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) é devido principalmente ao uso de combustíveis fósseis, do gás metano (CH_4) ao uso de combustíveis fósseis e agricultura e o aumento da concentração de óxido nitroso (N_2O) devido principalmente à agricultura (IPCC, 2007).

A concentração de CO_2 na atmosfera, na revolução industrial, era 280 ppm, passando para 379 ppm em 2005, e a concentração de CH_4 passou de 715 ppb para 1.732 ppb, segundo o relatório do IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas) (2007) sobre mudanças climáticas. O relatório especial sobre cenários de emissões projetam um aumento de emissões globais de GEE de até 90% entre 2000 e 2030, sendo que os combustíveis fósseis estão cogitados como dominantes no ramo de energia até 2030, portanto as emissões de CO_2 provenientes do uso de energia entre 2000 e 2030, devem crescer de 40 a 110% neste período (IPCC, 2007).

Em 2010 foi lançado, pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, o segundo inventário brasileiro de emissões e remoções antrópicas de GEE, onde foram apresentadas estimativas das emissões antrópicas de CO_2 , CH_4 e N_2O devido às atividades de petróleo e gás natural, dos processos de exploração e produção, refino e transporte. Nestes 3 processos a emissão dos gases CO_2 , CH_4 e N_2O chegou a 13 milhões de toneladas, 106 mil toneladas e 185 toneladas, respectivamente, no ano de 2008 (BRASIL, 2010).

Diante destas informações existem ao menos 5 opções de tecnologias para reduzir os GEE: economia de energia, inovação de processos, substituição de fonte de energia, substituição de matérias-primas e tratamento dos GEE, sendo que esta última opção é uma tecnologia que visa evitar as emissões de entrarem na atmosfera, ou seja, através da captura e armazenamento destes gases (LEE, 2011).

Desde 2003 a Petrobrás S.A. adota medidas que tem melhorado o aproveitamento de gases evitando, conseqüentemente, a queima em tocha de cerca de 3,5 milhões $\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$, em média, ou seja, deixaram de ser lançados na atmosfera 21 milhões de toneladas de CO_2 nos últimos 6 anos (REVISTA PETROBRÁS, 2009). Segundo a Petrobrás parte do CO_2 capturado poderá ser utilizado na recuperação

avançada de petróleo, na aplicação da produção de uréia (componente básico de fertilizantes nitrogenados), e em médio ou longo prazo, o CO₂ capturado poderá ser usado na produção de microalgas, que, por sua vez, podem ser utilizadas na produção de biodiesel. (REVISTA PETROBRÁS, 2008).

2.2 Métodos de separação e recuperação de gases

O consumo mundial de gás natural é de 3,1 trilhões de metros cúbicos por ano, e a indústria de petróleo e gás natural é de longe a com a maior aplicação de processos de separação de gases. Sua maior composição é de metano (30 – 90 %), mas também contém hidrocarbonetos, CO₂, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio (N₂), entre outros (SCHOLES *et al.*, 2012). A concentração de N₂ no gás natural deve ser de no máximo 4% da sua composição, porém existem reservas em que este percentual é maior. Este percentual em excesso é usualmente retirado do gás natural através de processos de destilação criogênica, absorção ou adsorção (LOKHANDWALA *et al.*, 2010).

Os processos de destilação criogênica, absorção e adsorção são os convencionalmente utilizados para separação ou recuperação de gases, porém estes métodos têm algumas desvantagens, como: alto custo e consumo de energia, baixa separação ou recuperação de gases e/ou necessidade de altas pressões de operação (RAVANCHI, 2009). A busca por processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético tem sido uma constante nas últimas décadas. Durante a década de 70 do século XX, o interesse em processos de separação alternativos foi estimulado pelos custos de energia, devido à alta do petróleo. Embora esses custos tenham caído desde 1980, as buscas por processos alternativos e melhores tecnologias continuaram (RUTHVEN *et al.*, 1994).

A separação e recuperação de gases provenientes de misturas gasosas são realizadas com o objetivo de obter um ou mais dos constituintes na forma altamente pura e a separação pode ser acentuada por vários métodos baseados nas diferentes propriedades físicas e químicas das espécies. Existem quatro métodos principais aplicados para separação de gases: absorção, adsorção, destilação criogênica e membranas. A economia do processo determinará qual desses métodos deve ser usado para alguma aplicação em particular (IEA, 2002; SCOTT, 1995):

- Absorção: a separação por absorção pode ser química ou física e é feita através do contato do gás com solventes, que são capazes de reagirem com o gás e assim separá-los. Antes de reagir o gás com o solvente, a corrente de gás recebe um pré-tratamento para remover particulados e outras impurezas. Então, passa por uma torre de absorção onde entra em contato com o solvente. Um problema comum nesse processo é que grandes quantidades de solventes são necessárias para conseguir processar uma grande vazão de gás, o que implica na utilização de grandes equipamentos elevando o gasto de energia. O gasto energético da absorção química para realizar a regeneração do solvente químico é grande e a eficiência é baixa;
- Adsorção: o método de adsorção utiliza materiais sólidos, como zeólito e carvão ativado, e através do contato da superfície destes com os gases realizam a separação. As variáveis críticas para a adsorção são: temperatura, pressão parcial, forças de superfície e o tamanho dos poros na superfície dos materiais;
- Destilação criogênica: tem como princípio a separação de gases através da condensação, onde ocorre o resfriamento dos gases e com as baixas temperaturas eles tendem a condensar. Quando os gases são resfriados a temperaturas abaixo de seus pontos de vaporização, condensam e se separam, pois cada um possui um ponto de vaporização específico;
- Membranas: as membranas podem ser preparadas de diferentes materiais e são consideradas barreiras que permitem que alguns componentes passem por elas enquanto outros fiquem retidos. Existe a membrana para separação de gases ou a membrana para absorção de gases. O princípio da separação de gases ocorre através da seletividade da membrana, ou seja, da interação do gás com o material polimérico. Já a absorção de um gás pela membrana ocorre por uma membrana microporosa, que é usada como dispositivo de contato entre um fluxo de gás e um fluxo de líquido, ou seja, o gás difunde-se através da membrana e é removido pelo líquido de absorção, o que seletivamente remove certos componentes a partir de uma corrente de gás para o outro lado da membrana. A diferença entre as membranas de separação de gases e as de absorção é que na de absorção é o líquido que faz o processo de seletividade e na de separação é a membrana.

A Tabela 1 apresenta a comparação entre as diferentes tecnologias convencionais de separação de gases.

Tabela 1. Comparação entre tecnologias convencionais de separação de gases

| Tecnologia | Vantagens | Desvantagens |
|---------------------------------|---|---|
| Destilação criogênica | 1) Alta recuperação de produtos 2) Alta purificação de produtos leves (ex. He acima de 99,5%) quando utilizado hidrocarbonetos como purificador 3) Pode operar em altas pressões 4) Boa purificação de produtos pesados 5) Baixa perda de carga de produtos leves | 1) Alto custo 2) Alto consumo de energia |
| Absorção | 1) Processo simples 2) Baixa perda de carga de produtos leves | 1) Características de separação pobre, ou seja, baixa purificação de produtos leves ou baixa recuperação de produtos pesados no final do processo |
| Adsorção (Oscilação de pressão) | 1) Alta purificação de produtos leves (ex. 99,99% He) 2) Processo simples | 1) Baixa recuperação 2) Operações mais favoráveis a altas pressões (20 – 30 bar) |

Fonte: RAVANCHI, 2009.

Embora os processos de destilação criogênica, absorção e adsorção permanecerem como os mais amplamente utilizados na separação de gases, tem havido um constante crescimento em pesquisas e aplicações comerciais de processos de separação com membranas (PSM). A Tabela 2 apresenta um comparativo de custos entre diferentes tecnologias para remover N₂ do gás natural. A tecnologia de destilação criogênica possui o maior custo total de capital, a tecnologia de absorção/adsorção o maior custo de processo, já a tecnologia por membranas apresenta o menor custo total de capital e de processo, segundo Scholes *et al.* (2012).

Tabela 2 – Comparação de custos entre diferentes tecnologias para separar N₂ do gás natural

| Tecnologia | Custo de capital total (US\$/Mscfd) | Custo do processo (US\$/Mscfd) |
|-----------------------|--|---------------------------------------|
| Destilação criogênica | 1184 | 1,30 |
| Absorção/Adsorção | 1320 | 1,65 |
| Membranas | 277 | 0,30 |

Mscfd = milhões de metros cúbicos por dia.

2.2.1 Processos de separação por membranas

Observando o comportamento de membranas biológicas, sua alta seletividade, especificidade e baixo consumo de energia, passou a existir um indício de que um meio de separação sintético poderia ser desenvolvido, que conseguisse reproduzir, se não todas, pelo menos algumas das características observadas nas membranas biológicas, o que seria, sem dúvida, uma nova e eficiente ferramenta nas etapas de purificação, separação e tratamento dos processos de produção industrial (ALVES, 2006).

Os PSM, que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas, surgiram em complementação aos processos já existentes de separação como: destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente e outros (PORTER, 1990).

Uma membrana, de modo geral, é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Figura 1) (MULDER, 1996). A fração da alimentação que permeia pela membrana é denominada de permeado e a fração retida, de concentrado ou não permeado.

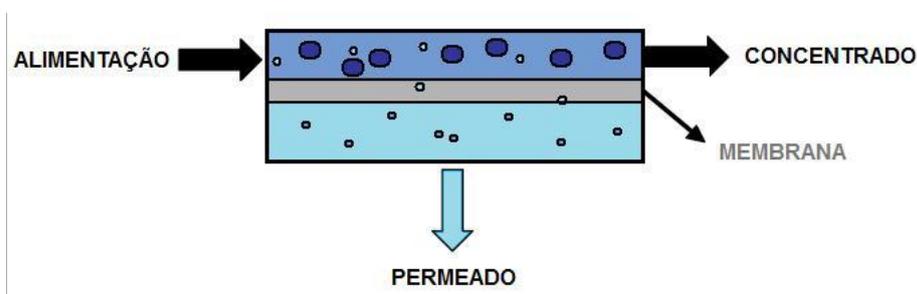


Figura 1 - Representação de um processo de separação por membranas (PSM).

Fonte: MULDER, 1996.

Os PSM deixaram de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50, quando então os Estados Unidos decidiram investir em projetos de pesquisa que tinham como objetivo a dessalinização de águas. Foram nestas pesquisas que pelo menos duas descobertas importantes ocorreram; Reid e Breton, em 1953, relataram que membranas de acetato de celulose, homogêneas, apresentavam retenção salina elevada em processo de osmose inversa (OI) e Loeb e Sourirajan, entre 1960-1962, aperfeiçoaram a técnica de preparo de membranas, que ficou conhecida como técnica de inversão de fase por imersão-precipitação, que

aumentava o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas e técnicas de separação por membranas têm se desenvolvido desde escalas laboratoriais a processos industriais com considerável impacto técnico e comercial. As membranas são muito usadas para purificação de águas através da OI, ou no tratamento de efluentes industriais e recuperação de produtos de alto valor agregado através da eletrodialise (ED), para fracionamento de soluções na indústria alimentícia e farmacêutica por ultrafiltração (UF), entre outras aplicações. Os PSM utilizam diferentes modos de operação com força motriz para transporte dos permeantes e as membranas apresentam morfologias variadas, porém apresentam várias características em comum que as tornam atrativas, principalmente por serem tecnologias limpas e de baixo consumo de energia (PEISINO, 2009).

O sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era devido à sua morfologia singular. Estas membranas possuíam na sua camada superior, chamada de “pele”, aproximadamente 2% de espessura total e esta não apresentava poros ou eram poros muito pequenos ($< 0,05 \mu\text{m}$), sendo a principal responsável pela seletividade. A região abaixo da pele, chamada de suporte, apresenta poros progressivamente maiores, tendo como função principal fornecer resistência mecânica à pele. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas (LOEB & SOURIRAJAN, 1960).

Membranas são usadas para diversos tipos de separações, como por exemplo, separação de misturas gasosas e vapores, líquidos miscíveis, sólido/líquido e líquido/líquido dispersos, sólidos dissolvidos e solutos de líquidos (SCOTT, 1995). Os principais usos de separação de membranas na indústria, suas aplicações específicas, características de separação e força motriz, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Processos de separação por membranas e suas aplicações

| Processo | Força Motriz | Material Retido | Material que Permeia | Aplicações |
|-------------------------|--------------------------|--|--|---|
| Microfiltração (MF) | ΔP (0,5 – 2 atm) | Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500k Da (0,01 μ m). | Água e sólidos dissolvidos. | Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue. |
| Ultrafiltração (UF) | ΔP (1 – 7 atm) | Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da. | Água, sais solúveis de baixa massa molar. | Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos. |
| Nanofiltração (NF) | ΔP (5 – 25 atm) | Moléculas de massa molar. Média 500 < MM < 2.000 Da. | Água, sais e moléculas de baixa massa molar. | Purificação de enzimas; bioreatores a membrana. |
| Osmose Inversa (OI) | ΔP (15 – 80 atm) | Todo material solúvel ou em suspensão. | Água. | Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas. |
| Diálise (D) | ΔC | Moléculas de massa molar > 5.000 Da. | Íons e orgânicos de baixa massa molar. | Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH. |
| Eletrodialise (ED) | ΔE | Macromoléculas e compostos não iônicos. | Íons. | Concentração soluções salinas; purificação de águas. |
| Permeação de Gases (PG) | $\Delta P = \Delta C$ | Gás menos permeável. | Gás mais permeável. | Recuperação de hidrogênio; separação de CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar. |
| Pervaporação (PV) | Pressão de vapor | Líquido menos permeável. | Líquido mais permeável. | Desidratação de alcoóis eliminação de VOC (compostos orgânicos voláteis) da água. |

Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

Os PSM utilizam membranas sintéticas e estas apresentam diferentes morfologias, podendo ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que entra em contato com a solução (líquida ou gasosa) a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. Os principais tipos de membranas estão apresentados esquematicamente na Figura 2 e podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas (RAVANCHI, 2009):

- Membranas isotrópicas:
 - membranas porosas ou microporosas;
 - membranas densas.
- Membranas anisotrópicas.

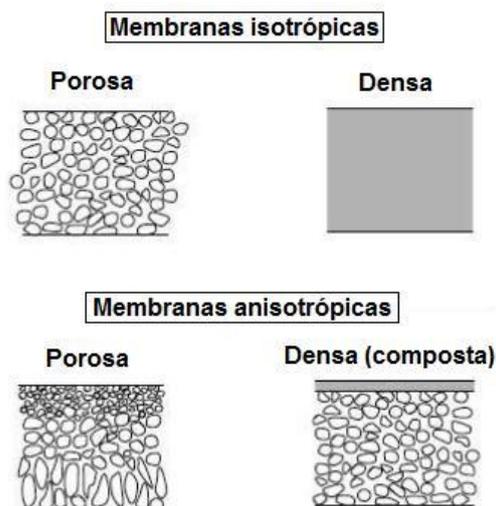


Figura 2 - Representação dos principais tipos de membranas.

Fonte: RAVANCHI, 2009.

Membranas isotrópicas são aquelas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura e também são chamadas simétricas, podendo ser porosas, microporosas ou densas. As membranas anisotrópicas caracterizam-se por apresentar uma região superior muito fina, equivalente a cerca de 1 μm , são mais fechadas, podendo ou não apresentar poros; esta camada é chamada de pele, sendo suportada por uma estrutura porosa. Estas membranas também são chamadas de assimétricas (HABERT *et al.*, 2006).

Nos processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade das espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico, como ocorre nos processos de OI, pervaporação e permeação de gases. O fluxo de permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, pois a membrana não apresenta poros na superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas ainda podem ser preparadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndrica. Membranas cilíndricas ainda podem ser divididas em tubular, capilar e de fibra oca. Quando se trabalha com permeação de gases e vapores, as membranas mais utilizadas são de fibra oca, pois sua principal vantagem é a maior razão entre a área de permeação e o volume ocupado, permitindo a construção de módulo com alta densidade de empacotamento e quando se trabalha com membranas planas, estas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (PEISINO, 2009).

2.2.1.1 Separação de gases por membranas

A primeira membrana de separação de gases, comercialmente significativa, foi apresentada em 1980 para remoção de CO₂, e tem sido um processo dominante desde então. As membranas comerciais registram progressos contínuos no preparo das membranas, tais como nas estruturas químicas e físicas dos polímeros e nas configurações modulares específicas para as aplicações finais (SCHOLES *et al.*, 2012; SRIDHAR *et al.*, 2007).

Os PSM apresentam algumas vantagens, pois são compactos e leves, trabalham com baixa intensidade, têm design modular permitindo fácil ampliação ou operação da capacidade parcial, baixa manutenção, eficiência energética e possuem baixo custo (RAVANCHI *et al.*, 2009; NOBLE & STERN, 1995).

Estas membranas tiveram, no início, sua maior aplicação nas indústrias químicas e petroquímicas e principalmente na separação e recuperação de hidrogênio, nas refinarias de gás e amônia. Também se expandiram para uso em purificação do gás natural e recuperação do metano do biogás, separação de O₂/N₂ do ar e desidratação de gases. As aplicações ainda chegaram a fornecimento de gases puros ou enriquecidos com He, N₂ e O₂ provenientes do ar e separação de gases ácidos como, por exemplo, CO₂ e H₂S (sulfeto de hidrogênio) (RAVANCHI *et al.*, 2009; NOBLE & STERN, 1995; SCOTT, 1995). Na Tabela 4 são apresentadas as principais aplicações de membranas de separação de gases:

Tabela 4 – Principais aplicações das membranas de separação de gases

| Separação de gases | Aplicação |
|----------------------------------|--|
| O ₂ /N ₂ | Geração de nitrogênio Enriquecimento de oxigênio |
| H ₂ /Hidrocarbonetos | Recuperação de hidrogênio nas refinarias |
| H ₂ /CO | Ajuste da fração de gás sintético |
| H ₂ /N ₂ | Purga de gás de amônia |
| CO ₂ /Hidrocarbonetos | Tratamento de gás ácido Recuperação do óleo Filtração de gás de aterro |
| H ₂ S/Hidrocarbonetos | Tratamento de gás ácido |
| H ₂ O/Hidrocarbonetos | Desidratação do gás natural |
| H ₂ O/Ar | Desidratação do ar Desumidificação do ar |
| Hidrocarbonetos/Ar | Controle de poluição Recuperação de hidrocarbonetos |

Fonte: RAVANCHI, 2009; NOBLE & STERN, 1995.

A separação de gases por uma determinada membrana polimérica depende do material utilizado e da estrutura da membrana, já a viabilidade econômica para aplicação depende principalmente de três aspectos: a seletividade aos gases a serem separados, pois esta tem impacto direto sobre a capacidade de recuperação de certo componente e indireta sobre a área da membrana requerida e sobre a vazão de alimentação necessária; a permeabilidade, que determina a quantidade de membrana necessária e o tempo de vida da membrana, que influencia nos custos de manutenção (HABERT *et al.*, 2006). Segundo Bernardo *et al.* (2009), a escolha do material da membrana para aplicação à separação de gases está baseada especificamente em propriedades físicas e químicas, mas o material deverá ser adaptado à forma de separação particular de cada mistura gasosa. Para eles as propriedades de membranas de separação de gases dependem de: o material (permeabilidade e fator de seletividade); a estrutura e espessura da membrana; a configuração da membrana (plana, fibra oca, etc) e o módulo e design do sistema.

O estudo das propriedades de transporte dos permeantes nos polímeros permite selecionar o material mais adequado para separação de misturas gasosas, que levem à melhor relação seletividade e permeabilidade (PEISINO, 2009). Em geral, a distinção entre os permeantes (gases) se deve a diferença na mobilidade destes na matriz polimérica, ou seja, a difusão através da membrana é o fator limitante (SADEGHI *et al.*, 2010). Portanto, a separação não é apenas dependente

do tamanho molecular, mas também depende da interação química entre os gases e o polímero (SCHOLES *et al.*, 2012).

O processo de separação ideal de gases é quando obtem-se alto fluxo e seletividade, porém, pode-se observar que há uma relação inversamente proporcional entre a permeabilidade e a seletividade, ou seja, seletividade elevada está associada à baixa permeabilidade e vice-versa (SADEGHI *et al.*, 2010; BERNARDO *et al.*, 2009).

Segundo Habert *et al.* (2006) a força motriz para a permeação de gases é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado. Em se tratando de membranas densas, admite-se que o transporte de gases ocorra da seguinte forma: solubilização das moléculas do gás na matriz polimérica; difusão e; dessorção para o lado de menor pressão parcial. Este mecanismo é conhecido como mecanismo de sorção-difusão, proposto por Graham, em 1866. A Figura 3 representa o mecanismo de transporte para membranas densas.

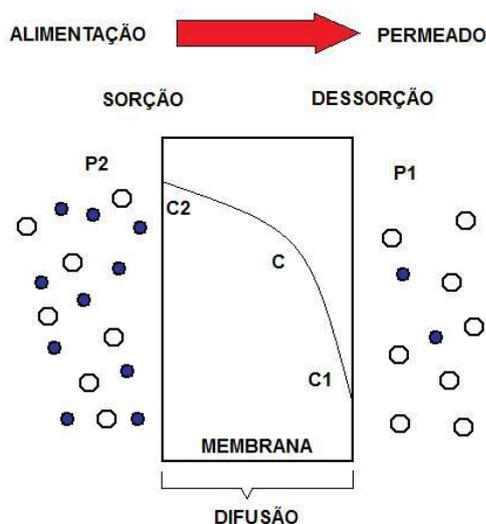


Figura 3 – Representação do mecanismo de transporte de gás para membranas densas (P_2 = pressão de entrada, P_1 = pressão de saída, $C_2 = C = C_1$ = concentração do polímero).

Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

A separação de misturas gasosas é possível usando membranas porosas ou não porosas, onde diferentes mecanismos de transportes estão envolvidos. A separação em membranas porosas ocorre através do mecanismo de difusão Knudsen (escoamento viscoso), onde os poros têm tamanho menor do que o caminho livre médio a ser percorrido pelas moléculas, portanto as moléculas se chocam mais com as paredes dos poros do que entre si. Desta forma, as moléculas menores difundem-se mais rapidamente e a seletividade, neste caso, é proporcional

à razão das massas molares dos componentes (PEISINO, 2009; MULDER, 1996; NOBLE & STERN, 1995; SCOTT, 1995). No caso das membranas não porosas, normalmente a separação de gases depende da diferença de permeabilidade dos vários gases aplicados através da membrana (RAVANCHI *et al.*, 2009).

2.2.1.1.1 Permeabilidade e seletividade das membranas

Dentre os parâmetros fundamentais para caracterização de membranas para separação de gases estão o coeficiente de permeabilidade, P_A , e a seletividade, α_{AB} ($=P_A/P_B$).

Como descrito anteriormente, permeabilidade é o transporte de permeantes através da membrana que ocorre devido à existência do gradiente de potencial químico, onde os componentes são transferidos para o lado de menor potencial. Este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da membrana (SADEGHI *et al.*, 2010; PEISINO, 2009; BERNARDO *et al.*, 2009). Seletividade é a capacidade da membrana realizar uma dada separação de gases, alcançando alta produção de gases puros ou recuperando-os.

A interação entre as moléculas numa mistura gasosa e a diferença de afinidade dos gases constituintes da mistura com a membrana, pode afetar a permeabilidade delas, e conseqüentemente, a seletividade. O coeficiente de seletividade pode ser determinado a partir de medidas da permeabilidade de cada gás separadamente, e tem sido usado como uma estimativa da seletividade nos processos de separação (BERNARDO *et al.*, 2010; JOSÉ, 2001).

Quando uma mistura de dois gases passa através de uma membrana seletiva, um dos componentes passará preferencialmente. Em geral é difícil a separação total dos gases, portanto o grau de separação é definido pelo coeficiente de seletividade da membrana nas condições de operação (JOSÉ, 2001).

Para que uma membrana seja economicamente viável ela deve exibir altos valores de permeabilidade e seletividade. A Tabela 5 mostra as permeabilidades para CO₂, N₂ e CH₄ (em Barrer¹) e a seletividade de CO₂/CH₄ e CH₄/N₂ para diferentes polímeros.

Tabela 5 – Permeabilidade de CO₂, N₂ e CH₄ e seletividade CO₂/CH₄ e CH₄/N₂ para diferentes polímeros

| Polímero | Permeabilidade (Barrer) | | | Seletividade | | Pressão (bar) |
|--|-------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------|
| | CO ₂ | N ₂ | CH ₄ | CO ₂ /CH ₄ | CH ₄ /N ₂ | |
| Polisulfona ^a | - | 0,14 | 0,23 | - | 1,7 | 1 |
| Policarbonato ^a | - | 0,37 | 0,45 | - | 1,2 | 1 |
| Acetato de celulose ^a | - | 0,35 | 0,43 | - | 1,2 | 1 |
| Acetato de celulose ^a | 3,04 | - | 0,079 | 38 | - | 10* |
| Fluorpolímero amorfo (Teflon AF 2400) ^b | 3900 | 780 | 600 | 6,5 | 0,77 | 3,5** |
| Poliimida (Matrimid 5218) ^a | 5,39 | - | 0,19 | 34 | - | 2 |

* Pressão em atm; ** Espessura: 20 µm.

¹ Unidade normalmente utilizada para expressar a permeabilidade de gases em polímeros (1 Barrer equivale a 10⁻¹⁰ cm³ (CNTP).cm/(cm².s.cmHg)) (SADEGHI *et al.*, 2010).

^a Scholes *et al.*, 2012.

^b Bernardo *et al.*, 2009.

Membranas preparadas com polímeros de acetato de celulose e poliimida dominam nas aplicações de separação de CO₂, tal como na separação de CO₂ do CH₄, CO, N₂ e outros hidrocarbonetos (BERNARDO *et al.*, 2009).

Jiang *et al.* (2008) prepararam membranas compósitas de poliuretano (PU) e PVDF e testaram a permeabilidade a CO₂ e N₂ e estas membranas se mostraram muito seletivas ao par CO₂/N₂, apresentando seletividade igual a 22 nos testes realizados em pressão de 490 kPa (4,9 bar).

Sridhar *et al.* (2007) sintetizaram membranas de PVDF, por inversão de fases e, sobre essas membranas, depositaram um filme de poli(éter amida), PEBA, por técnica de evaporação de solvente. Os resultados de permeabilidade da membrana mostraram que a seletividade aos gases CO₂/CH₄, igual a 17, diminuiu conforme os pesquisadores aumentaram a pressão de teste, de 27 para 66 bar.

Recentemente membranas com adição de nanopartículas de determinados materiais, tais como TiO₂ (dióxido de titânio) e SiO₂ (dióxido de silício), foram desenvolvidos para aumentar suas propriedades físicas e mecânicas. Neste tipo de membranas as nanopartículas ficam dispersas na matriz do polímero. Devido a estas características especiais na estrutura do polímero com o material nanocompósito, as propriedades de polímeros puros para separação de gás são melhoradas (RAVANCHI *et al.*, 2009; CONG *et al.*, 2007).

Rahimpour *et al.* (2012) estudaram a estrutura e superfície de membranas de PVDF/poli(éter sulfona) sulfonada (SPES), preparadas pelo método imersão-precipitação com adição de nanopartículas de TiO₂. Observaram-se que membranas densas e planas foram formadas com a adição de TiO₂ e estas nanopartículas estavam uniformemente distribuídas pela membrana.

Kong *et al.* (2002) prepararam membranas de poliimida com e sem nanopartículas de TiO₂ para separação de gases H₂/N₂ e identificaram que a permeabilidade da membrana passou de 3.809 Barrer de H₂ (hidrogênio), sem a adição das nanopartículas, para 14.143 Barrer com adição de 25% (m/v) de TiO₂, e a seletividade H₂/N₂ aumentou de 166,9 para 187,5.

Mao *et al.* (2011) prepararam membranas de fibra oca de polisulfona com adição de celulose com grau de polimerização de aproximadamente 1000 para desidratação de isopropanol e separação de CO₂. Eles obtiveram membranas com estruturas internas assimétricas com desenvolvimentos de *macrovoids* e do lado externo à camada de celulose ficou uma camada seletiva densa. Quando comparadas com uma membrana de camada simples de celulose foi observado um aumento da seletividade CO₂/CH₄, por exemplo, de 30 para 38.

2.3 Preparação de membranas poliméricas

As membranas poliméricas podem ser obtidas por meio de diferentes técnicas de preparação, sendo as microporosas pelas técnicas de sinterização, estiramento, gravação e inversão de fase (precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação pela presença de vapores de não solvente e precipitação por imersão); e as densas pelas técnicas de evaporação de solvente, extrusão, laminação, sopro deposição de um filme denso sobre um suporte microporoso (por espalhamento, polimerização “in situ” ou por plasma) e inversão de fase (integral) (MULDER, 1996).

Para 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 são transportadas por difusão através de sua espessura (PORTER, 1990).

As membranas densas anisotrópicas são as mais adequadas para separação de gases do que as densas isotrópicas, pois as isotrópicas apresentam fluxo de permeado muito baixo e acabam sendo utilizadas somente em escala laboratorial ou na etapa de seleção de polímeros a serem empregados como pele densa em membranas compostas (PEISINO, 2009).

A morfologia adequada destas membranas anisotrópicas deve apresentar pele densa, isenta de defeitos, e favorecer o transporte por sorção-difusão. Para se obter melhor eficiência na separação algumas características são imprescindíveis para estas membranas como: espessura de pele reduzida, que proporciona maior fluxo de permeado; e subcamada porosa com baixa resistência ao transporte dos permeantes. Esta subcamada deve funcionar apenas como um suporte poroso, fornecendo resistência mecânica à pele (PEISINO, 2009).

A técnica de inversão de fases é a que possibilita maior sucesso na obtenção de membranas densas anisotrópicas, pois através dessa técnica as membranas anisotrópicas podem ser obtidas em uma única etapa (LOEB & SOURIRAJAN, 1960).

2.3.1 Preparação de membranas por inversão de fase

Nesta técnica o polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada formando um filme de espessura uniforme, entre 20 e 200 μm . A separação de fases é induzida em uma solução polimérica por alterações na sua composição ou temperatura, tornando-se instável termodinamicamente, dando origem a duas fases: uma concentrada em polímero, que formará a estrutura da membrana, e outra pobre em polímero, que resultará na formação de poros. A viscosidade aumenta com a concentração de polímeros na fase concentrada, dificultando a transferência de massa no sistema. Dependendo da natureza do sistema, ocorrem interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, podendo levar à gelificação ou à formação de regiões cristalinas, acelerando a precipitação. Nesta técnica a competição entre estes fenômenos permite a formação de diferentes tipos de membranas (MULDER, 1996).

O conceito de inversão de fase envolve diferentes tecnologias como precipitação por evaporação do solvente, precipitação térmica, precipitação pela

presença de vapores de não-solvente e imersão-precipitação (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996).

Na imersão-precipitação a solução polimérica é distribuída em um suporte adequado (ex. placa de vidro) e imerso em um banho de precipitação contendo o não solvente. A precipitação ocorre devido à difusão do solvente, que estava na solução polimérica, para o banho e do não-solvente, que estava no banho, para a solução. A morfologia da membrana depende da escolha do solvente e do não solvente para o polímero. A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático dos fluxos de transferência de massa de solvente e não-solvente.

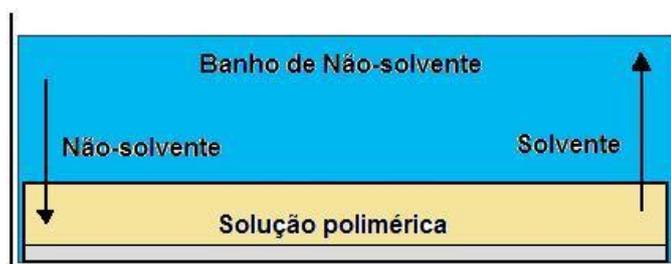


Figura 4 – Diagrama esquemático dos fluxos de transferência de massa de solvente e não-solvente para membranas poliméricas pela técnica de imersão-precipitação.

Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

Existem dois tipos principais de separação de fases na interface da solução polimérica e banho de precipitação, que são a separação instantânea e a separação atrasada (retardada). Nestes dois tipos de separação a estrutura da subcamada da membrana é afetada pelo tipo de interface formada. Quanto mais densa for esta interface, mais difícil será a transferência de massa entre a solução polimérica e o banho de coagulação, tornando assim o processo mais lento. A instabilidade termodinâmica entre a interface da solução polimérica e o banho de precipitação é transferida para as camadas inferiores, até atingir toda a seção transversal da membrana (THURMER, 2010).

Quando a separação ocorre de forma instantânea, a entrada do não-solvente é dificultada, devido à rápida precipitação da interface, portanto a instabilidade iniciada na interface gerará núcleos na camada subsequente, os quais poderão crescer através da retirada de solvente da solução polimérica das camadas inferiores, que permanece estável por certo tempo. Membranas cujos núcleos tiveram tempo para se expandir são caracterizadas por uma estrutura composta por *macrovoids* (THURMER, 2010), conforme ilustrado na Figura 5.

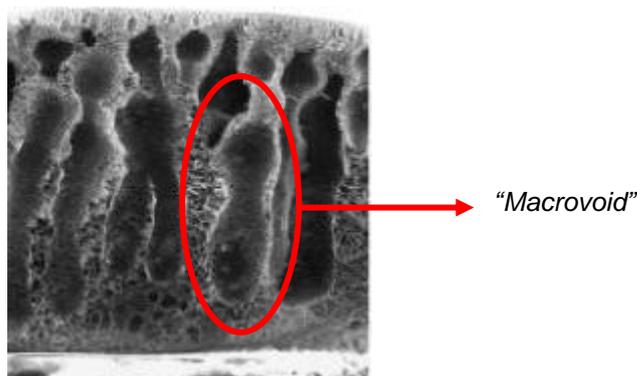


Figura 5 – Imagem de membrana de polisulfona preparadas por imersão-precipitação com formação de *macrovoids*.

Fonte: CONESA *et al.*, 2007.

Zeman & Fraser (1993) e Smolders *et al.* (1992) observaram que quando ocorre à separação através da técnica de precipitação instantânea os *macrovoids* geralmente são formados. Segundo Liu *et al.* (2011), em geral, a formação de *macrovoids* é indesejável, porque é a principal causa da redução nas propriedades mecânicas das membranas, o que eventualmente leva à falha de membrana, especialmente sob alta pressão.

A separação atrasada somente inicia após um período de contato entre a solução e o banho de precipitação. Neste tipo de separação, o tempo é suficiente para que ocorram todos os tipos de difusão de solvente e não-solvente, antes da separação de fases. Assim a entrada de não-solvente do banho de coagulação para a solução polimérica ocorre mais rapidamente do que a saída de solvente, gerando um número maior de núcleos da fase diluída, antes que os efeitos viscosos impeçam a continuação da transferência. Neste caso, a membrana resultante apresenta uma estrutura tipicamente esponjosa (THURMER, 2010).

2.4 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O PVDF é um polímero semicristalino, atóxico e de alta resistência térmica e química, apresentando sua estrutura monomérica na Figura 6 (LIU *et al.*, 2011; SOLVAY, 2011; WANG *et al.*, 2009).

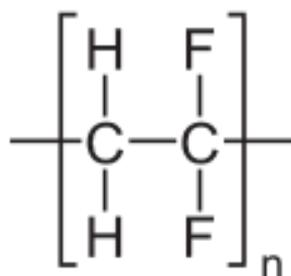


Figura 6 - Representação da estrutura química do mero de PVDF.

Fonte: SOLVAY, 2011.

A disposição simétrica espacial dos átomos de hidrogênio (H) e flúor (F) ao longo da cadeia polimérica confere ao PVDF uma polaridade que influencia a solubilidade, as propriedades dielétricas e a morfologia. Os principais fatores que influenciam estas propriedades do polímero são a massa molar, a distribuição da massa molar e a extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica, além da forma cristalina (FREIRE, 2007).

A cristalinidade do PVDF varia de 35 a 70%, dependendo da história térmica, e pode cristalizar-se em pelo menos três principais fases cristalinas, conhecidas como *alfa* (Forma II – apolar), *beta* (Forma I - polar) e *gama* (Forma III - polar), e ainda uma forma secundária, conhecida como *teta* (Forma II' – *alfa* polar). As diferentes formas são diferenciadas pela conformação das ligações C-C (carbono-carbono) ao longo da cadeia (GREGORIO, 2006; BENZ & EULER, 2003).

A forma cristalina *alfa* é mais facilmente obtida pela cristalização do PVDF a partir do estado fundido em qualquer temperatura, normalmente abaixo de 160 °C, consistindo de cristais monocínicos (GREGORIO, 2006). A fase *beta* pode ser obtida por cristalização a partir de solventes como N,N'-dimetilformamida (DMF) e N,N'-dimetilacetamida (DMA) a temperaturas abaixo de 70 °C e a fase *gama* pode ser obtida por cristalização a temperaturas acima de 160 °C (FREIRE, 2007).

Diversos métodos de medição da forma cristalina do PVDF têm sido experimentados. Benz e Euler (2003) determinaram a composição das fases cristalinas *alfa*, *beta* e *gama* em filmes de PVDF utilizando o método de espectroscopia de infravermelho (IR), já Gregório (2006) obteve as diferentes fases de cristalinidade através das técnicas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raio-X (DRX).

O PVDF apresenta um processo de relaxação e uma transição de fase. O processo de relaxação ocorre por volta dos -34 °C, sendo esta a temperatura de transição vítrea, T_g. A uma temperatura mais elevada, temperatura de fusão, situada entre os 160 °C e os 190 °C, ocorre à transição de fase. (CAPITÃO & GREGORIO,

2000). Sua massa molecular é da ordem de 105 g.mol^{-1} , correspondendo a 2000 unidades de repetição (LOVINGER, 1982).

O dipolo formado pelos grupos CH_2 e CF_2 do mero faz com que o polímero seja solúvel em solventes polares, tais como N,N'-dimetilformamida (DMF), N,N'-dimetilacetamida (DMA), N-metil-N-Pirolidona (NMP), tetrahidrofurano (THF), acetona e ésteres. Dentre estes se sabe que existe um limite de solubilização PVDF/solvente, ou seja, para 100 g de solvente consegue-se solubilizar aproximadamente 23 gramas de PVDF em NMP ou DMF, 32 gramas de PVDF em DMA e 1 grama de PVDF em acetona, THF ou ésteres (SOLVAY, 2011).

Desde 1980 diversos estudos tem mostrado o desenvolvimento e aplicações de membranas preparadas com PVDF, que tem recebido muita atenção como material de membranas devido suas excelentes propriedades, tais como: alta resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência química, quando comparado com outros materiais poliméricos. Membranas de PVDF podem ser aplicadas em UF e MF, para separações em geral, são estudadas por alguns pesquisadores para aplicação em processos de absorção de CO_2 , purificação de água, tratamento de efluentes, hemodiálise e, na indústria petroquímica, para separação de gases (SOLVAY, 2011; LIU *et al.*, 2011, MANSOURIZADEH & ISMAIL, 2011; WANG *et al.*, 2009).

Alguns pesquisadores também têm adicionado nanopartículas em membranas porosas de PVDF para melhorar seu desempenho em termos de resistência ao *fouling*, permeabilidade, prover resistência química, térmica e mecânica e ainda pela simplicidade de seu uso. As nanopartículas usualmente adicionadas em membranas de PVDF são TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 (Óxido de alumínio) e ZrO_2 (Óxido de zircônio) e deve-se observar se estas nanopartículas estão obstruindo os poros das membranas ou se alocando apenas na superfície (LIU *et al.*, 2011).

2.5 Microcristais de celulose (MCC)

O recente interesse na utilização de partículas rígidas como materiais de reforço em matrizes poliméricas tem aumentado. Um dos exemplos desses tipos de

partículas são os cristais de celulose, que possuem boas propriedades mecânicas (SILVA & D'ALMEIDA, 2009).

Os cristais de celulose são domínios cristalinos de fibras celulósicas isoladas por meio de hidrólise ácida, e assim são chamados devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento (SAMIR *et al.*, 2004).

A celulose é considerada o polímero renovável mais abundante da Terra. A estrutura deste material é naturalmente organizada como microfibrilas unidas para formar fibras de celulose. A celulose consiste de um homopolissacarídeo linear, composto de unidades de β -D-glicopiranosose ligados a β -1-4-glicosídica. A estrutura química da celulose é apresentada na Figura 7. Cada monômero tem três grupos hidroxila e estes grupos, assim como sua capacidade para formar ligações de hidrogênio, desempenham um papel importante na direção do empacotamento cristalino, nas interações intermoleculares e regula as propriedades físicas da celulose (KHALIL *et al.*, 2012; SAKAGUCHI *et al.*, 2012; SIQUEIRA *et al.*, 2010).

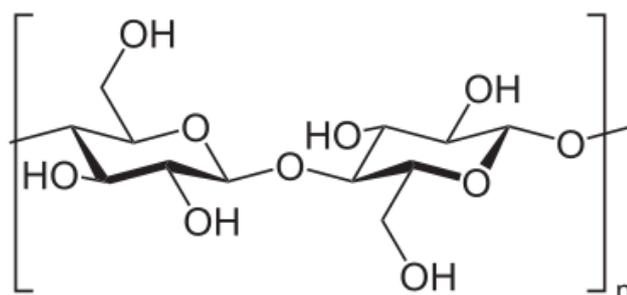


Figura 7 - Representação da estrutura química da celulose.

A partir destas interações, sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra: micelas (agrupamento das cadeias em feixes), microfibrilas (agregados de micelas) e fibrilas (agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de macrofibrilas). As microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas. A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos, é variável (SILVA & D'ALMEIDA, 2009).

Os termos microfibrilas, nanocelulose e microcristais são usados para os cristais de celulose, porém dependem das dimensões de sua estrutura, que podem ser divididas em: microfibrilas (2-10 nm), nanocelulose (2-20 nm) e microcristais (>1000 nm) (KHALIL *et al.*, 2012).

Samir *et al.* (2004) estudaram e caracterizaram membranas de poli(oxietileno) (POE) com reforço de nanocristais de celulose e obtiveram membranas com elevada propriedade mecânica.

Dong *et al.* (2012) reforçaram fibras de poli(metil metacrilato) variando de 0 a 41% (m/m) de nanocristais de celulose e perceberam um aumento nas propriedades mecânicas com aumento do teor de nanocristais, cerca de 17% de melhoria na propriedade mecânica com adição de até 17% de nanocristais.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

O polímero utilizado na preparação das membranas foi o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), SOLEF 1015 fornecido pela Solvay Advanced Polymers, LLC. Informações do fornecedor: massa molar de $126.587 \text{ g.mol}^{-1}$, temperatura de transição vítrea de $-32,2^\circ\text{C}$ e fórmula química $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_n$.

O solvente utilizado foi o N,N'-dimetilformamida (DMF), marca Vetec. Informações do fornecedor: molécula orgânica, polar, pureza 99,8%, densidade $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$ e com fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

Nas membranas preparadas com adição de microcristais de celulose (MCC), foi utilizada celulose tratada por hidrólise ácida da fibra de celulose (SANTOS, 2011). Esta fibra de celulose foi obtida a partir do processo *kraft* da madeira de *Pinus taeda* da indústria Cambará S.A., em Cambará/RS.

Os gases utilizados (CO_2 , N_2 e CH_4) são de grau de pureza 99,99%, fornecidos pela Air Products.

3.2 Métodos

3.2.1 Processo de preparação das membranas

As membranas de PVDF foram preparadas pelo método de inversão de fases (imersão-precipitação). Os filmes foram preparados com concentrações de 10, 17 e 20% m/m de PVDF e 1% m/m de MCC, quando aplicável. As concentrações do solvente DMF são mostradas na Tabela 5. Após 4 horas em agitação e aquecimento de $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a solução foi espalhada sobre uma placa de vidro com dimensão de $25 \times 20 \times 2 \text{ cm}$, com auxílio de uma faca de espalhamento de aço inox, com 0,2 mm de espessura. Após ~ 8 segundos, a placa de vidro com a solução já espalhada foi imersa no banho de água destilada, a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, para inversão de

fase. O procedimento utilizado para o preparo das membranas é representado na Figura 8.

Tabela 6 – Concentração das soluções para obtenção das membranas de PVDF

| Membrana | PVDF (% m/m) | DMF (% m/m) | MCC (% m/m) |
|----------|--------------|-------------|-------------|
| M1 | 10 | 90 | - |
| M2 | 17 | 83 | - |
| M3 | 20 | 80 | - |
| M4 | 10 | 89 | 1 |
| M5 | 20 | 79 | 1 |

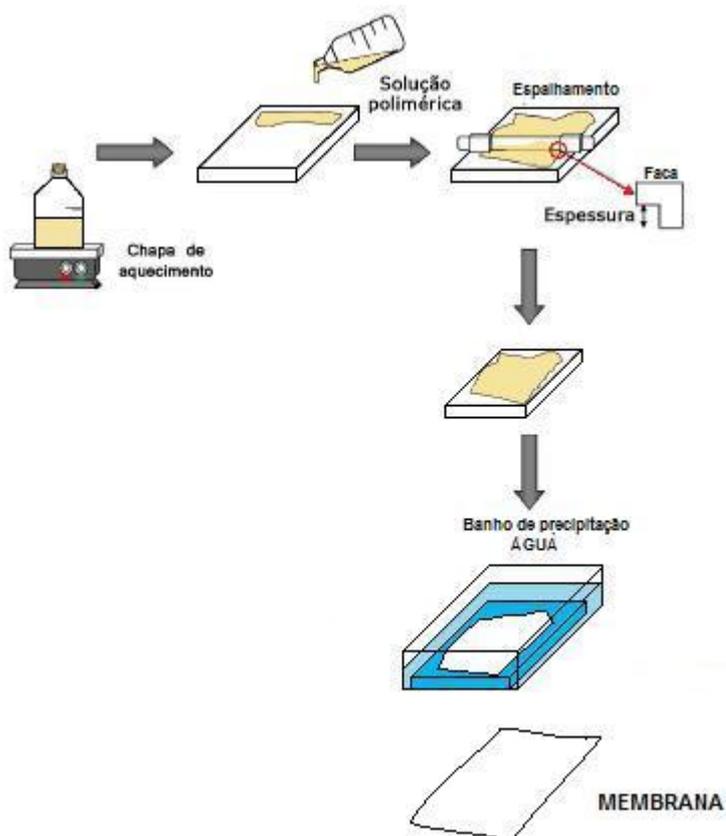


Figura 8 - Fluxograma do método de preparação das membranas de PVDF.

As membranas foram mantidas no banho de imersão-precipitação em água destilada por 24 horas, em temperatura de 23 ± 2 °C. Após o banho de imersão, as membranas foram retiradas e secas a temperatura de 23 ± 2 °C por 24 horas e mantidas em estufa por 1 hora, a 60 °C, para completa evaporação da água. A parte superior é a parte ativa da membrana, ou seja, a que não estava em contato com a placa de vidro.

3.2.2 Caracterização das membranas

3.2.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para identificar as fases cristalinas do PVDF, resultantes do processo de preparo de cada membrana. Para análise do PVDF e MCC puro e das membranas M4 e M5 foram preparadas pastilhas com KBr na proporção 1:10, ou seja, para formar a pastilha foram misturados 1 mg de PVDF/membrana em 9 mg de KBr. As membranas M4 e M5 foram maceradas para preparação destas pastilhas. As membranas M1, M2 e M3 foram analisadas na forma de filmes e o solvente DMF foi aplicado diretamente no cristal do porta amostra. As análises de FTIR foram realizadas com 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet IS10 – Thermo Scientific).

3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte (N_2) sob um fluxo de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$, utilizando massa de ~ 10 mg. O PVDF puro foi analisado em pó e as membranas em forma de filme. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo TGA-50.

3.2.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para determinação dos parâmetros de cristalização, as medidas calorimétricas foram realizadas no DSC, sob atmosfera inerte (N_2), utilizando uma taxa de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$, e amostras com ~ 10 mg. A taxa de aquecimento e

resfriamento utilizada durante a análise foi de 10 °C.min⁻¹. A temperatura variou de -40°C a 300°C para as membranas M1, M2 e M3, e de -40°C a 400°C para as membranas M4 e M5 (com adição de MCC). O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo DSC-50.

O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado pela equação 1 (RAJABZADEH *et al.*, 2009).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^{\circ}_f} \times 100 \quad (1)$$

onde: ΔH_f é a entalpia de fusão (J.g⁻¹) e ΔH°_f é a entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino, igual a 104,7 J.g⁻¹ (WANG *et al.*, 2009).

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, da superfície e da seção transversal das membranas. Para a observação da seção transversal as membranas foram cuidadosamente fraturadas em nitrogênio líquido. As membranas foram metalizadas com uma fina camada de ouro por *sputtering*, com tempo de exposição de 2 min. As análises foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

3.2.2.5 Ângulo de contato (θ)

Medidas de ângulo de contato foram realizadas à temperatura de 25 ± 1 °C e umidade relativa de 45% com água destilada (H₂O) através do método de gota Sessile, para caracterizar a hidrofobicidade das membranas. Neste método uma gota de água de ~ 3 µL foi depositada sobre a superfície da membrana usando uma microseringa. A imagem da gota depositada foi capturada por uma câmera digital e analisada com o *software* Surftens. O *software* ajustou o perfil da gota a partir de 5 medidas da circunferência desta, determinando assim a média do ângulo de contato. Estas medidas foram realizadas 6 vezes para cada gota. Os ângulos foram medidos em três pontos distintos da membrana, em zero e após 15 min de exposição da gota.

Também foram realizados testes com *n*-hexano (C₆H₁₄) a fim de avaliar o ângulo de contato do solvente apolar com a membrana para posterior comparação com análises realizadas com água.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no lado ativo da membrana.

3.2.2.6 Espessura

As espessuras finais das membranas foram determinadas com um micrômetro digital (0 – 25 mm), marca Mitutoyo. As espessuras foram medidas antes dos testes de permeabilidade.

3.2.2.7 Permeabilidade (*P*) e seletividade (α) a gases

As medidas de permeação aos gases puros CO₂, N₂ e CH₄ nas membranas foram realizadas em um sistema adaptado, conforme mostra a Figura 9. O sistema é composto por: uma cela plana de permeação na posição perpendicular, com diâmetro de 4,6 cm (1); mangueira de entrada do gás (2); manômetro para as medidas de pressão de entrada do gás (3); manômetro para as medidas de pressão de saída do gás (4) e; tubo graduado para análise da saída dos gases permeantes na membrana (5).

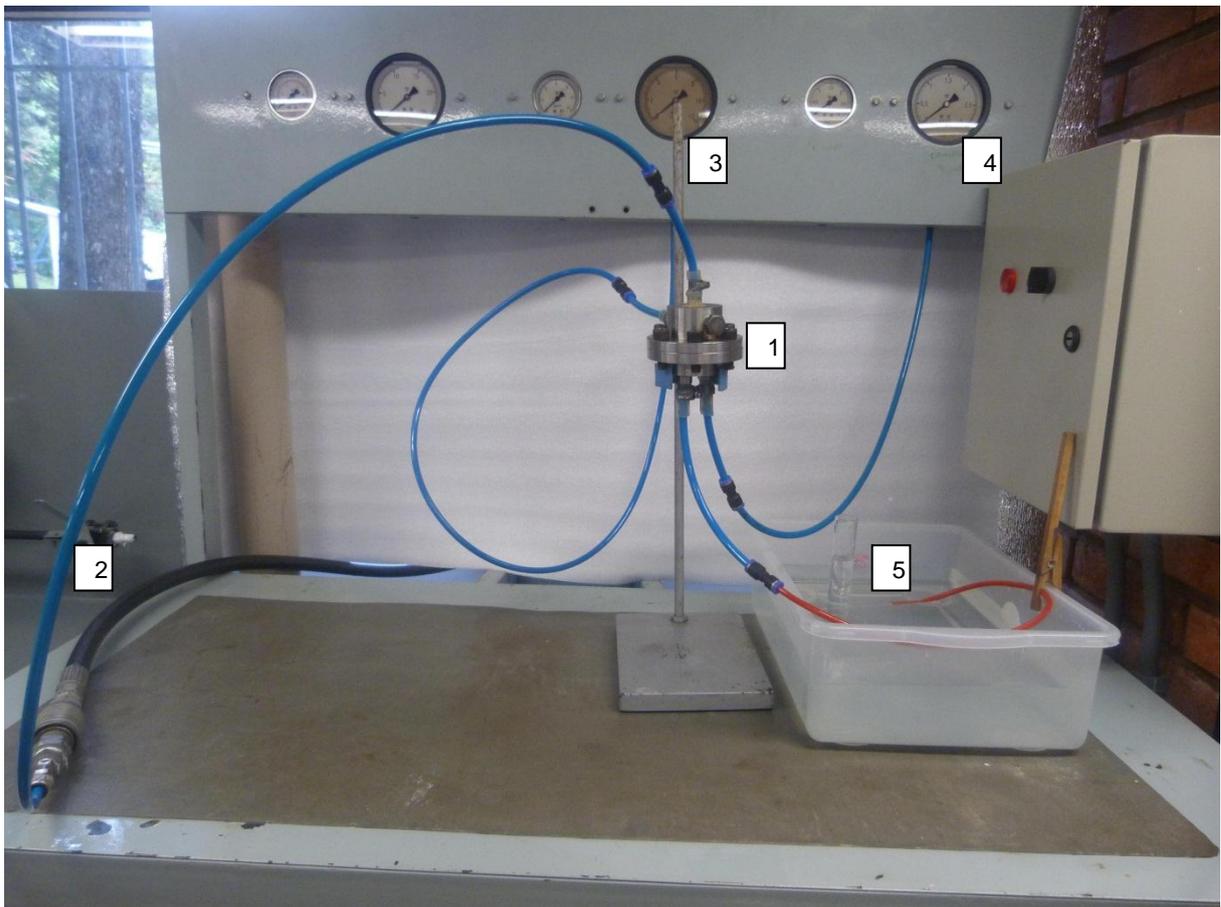


Figura 9 – Imagem do sistema de permeação de gases com cela plana utilizada para medidas de permeação de gases.

O tubo graduado foi utilizado para medir a taxa de fluxo do gás permeante através da membrana, q .

A medida de permeabilidade foi realizada aplicando-se uma determinada pressão do gás sobre a membrana e medindo-se o fluxo do gás permeante. A pressão do gás variou de 2 a 4,5 bar para a membrana M1; de 2 a 8 bar para as membranas M2, M3 e M5 e apenas de 2 bar para a membrana M4. Os gases CO_2 , N_2 e CH_4 foram testados em separados e na mesma membrana. A área de membrana utilizada foi $15,9 \text{ cm}^2$. As medidas de permeabilidade foram realizadas no lado ativo da membrana. Os experimentos foram realizados a $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir dos dados de pressão e fluxo, a permeabilidade foi calculada aplicando-se a equação 2 (SADEGHI *et al.*, 2010).

$$P = \frac{q\ell}{A(p_1 - p_2)} \quad (2)$$

onde: P é a permeabilidade expressa em Barrer, q é a taxa de fluxo do gás permeante através da membrana ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), ℓ é espessura da membrana (cm), p_1 e p_2 são as pressões absolutas do lado de alimentação e permeante, respectivamente (cmHg), e A é a área efetiva da membrana (cm^2).

A análise de permeabilidade foi realizada em duplicata para cada tipo de membrana preparada.

A seletividade ($\alpha_{A/B}$) foi calculada de acordo com a equação 3 e, a partir de experimentos de permeação dos gases testados e puros (SADEGHI *et al.*, 2010).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

onde: α é a seletividade; P_A é a permeação do gás A e; P_B é a permeação do gás B.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das membranas

4.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As bandas de absorção características na região do infravermelho para o PVDF são apresentadas na Tabela 7 (HE *et al.*, 2011; MOHAMMADI *et al.*, 2007; GREGORIO, 2006; SALIMI & YOUSEFI, 2003; LATOUR, 1977).

Tabela 7 – Absorções características do PVDF na região do infravermelho e suas atribuições

| Nº de onda (cm ⁻¹) | | Atribuição |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1398 | C-H ₂ | Deformação angular fora do plano |
| 1176 | C-F ₂ | Deformação axial anti-simétrica |
| 1071 | C-F ₂ | Deformação angular |
| 976 | C-H ₂ | Deformação angular no plano |
| 876 | C-F ₂ | Deformação angular fora do plano |
| 840 | C-H ₂ | Deformação angular no plano |
| 795 | C-H ₂ | Deformação angular no plano |
| 763 | C-H ₂ + C-F ₂ | Deformação angular |
| 615 | C-F ₂ | Deformação angular |
| 532 | C-F ₂ | Deformação angular |

O PVDF puro e as membranas M1, M2 e M3 foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para identificação das bandas características do polímero. A Figura 10 apresenta os espectros destas amostras e a Figura 11 mostra que as absorções mais intensas são observadas abaixo de 1500 cm⁻¹.

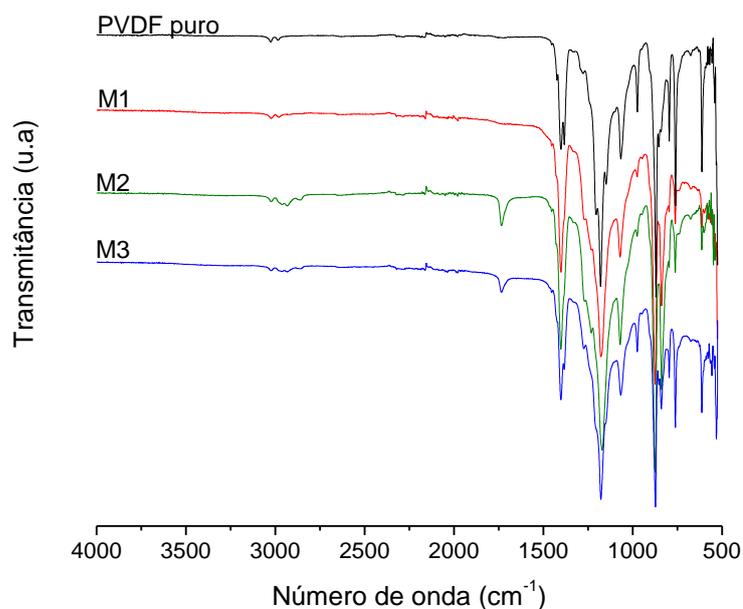


Figura 10 – FTIR do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3.

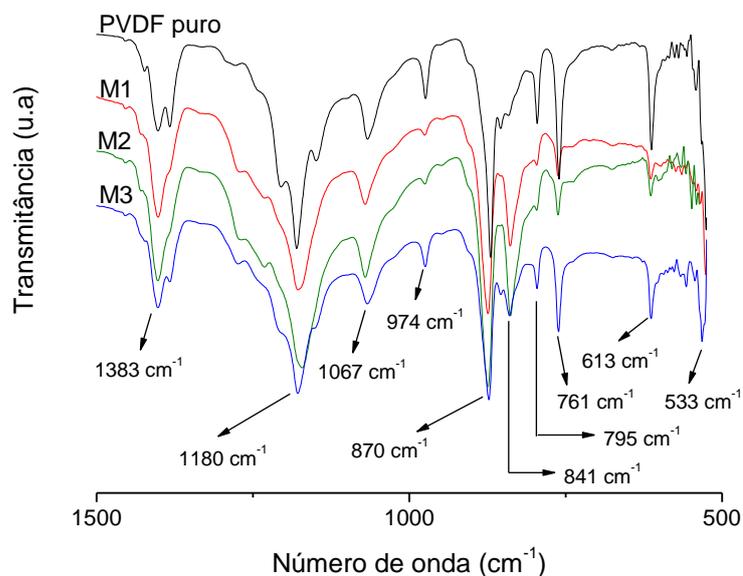


Figura 11 – FTIR do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3 abaixo de 1500 cm^{-1} .

O PVDF tem sido muito estudado por FTIR devido ao polimorfismo cristalino que apresenta. As diferentes formas cristalinas são identificadas por este método, onde as mais conhecidas são as formas *alfa*, *beta* e *gama*. A Tabela 8 apresenta a relação de bandas de absorção do PVDF encontrados na literatura, as observadas no espectro do PVDF puro e nas membranas M1, M2 e M3 e suas respectivas formas cristalinas obtidos neste trabalho. Algumas absorções podem ser observadas em frequências um pouco deslocadas daquelas encontradas na literatura, uma vez que a posição da absorção é influenciada pela forma de preparação da amostra.

Tabela 8 – Absorções do PVDF na literatura, PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3 na região do infravermelho e suas fases cristalinas

| PVDF literatura | N° de onda (cm ⁻¹) | | | | Fases cristalinas |
|----------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|
| | PVDF puro | M1 | M2 | M3 | |
| 1398 ^e | 1383 | 1402 | 1402 | 1382 | <i>alfa</i> |
| 1176 ^e | 1180 | 1177 | 1171 | 1178 | <i>beta</i> |
| 1071 ^e | 1067 | 1071 | 1070 | 1067 | <i>beta</i> |
| 976 ^{a,b} | 974 | 975 | 975 | 975 | <i>alfa</i> |
| 876 ^a | 870 | 874 | 874 | 873 | <i>alfa</i> |
| 840 ^{a,b,d} | 841 | 839 | 838 | 840 | <i>beta</i> |
| 812 ^c | - | - | - | - | <i>gama</i> |
| 795 ^{b,d} | 795 | 796 | 796 | 796 | <i>alfa</i> |
| 763 ^b | 761 | 762 | 762 | 761 | <i>alfa</i> |
| 615 ^{a,b,d} | 613 | 614 | 614 | 613 | <i>alfa</i> |
| 532 ^a | 533 | 535 | 534 | 532 | <i>alfa</i> |
| 482 ^c | - | - | - | - | <i>gama</i> |
| 470 ^c | - | - | - | - | <i>beta</i> |
| 430 ^c | - | - | - | - | <i>gama</i> |

^a He *et al.*, 2011; ^b Mohammadi *et al.*, 2007; ^c Gregorio, 2006; ^d Salimi & Yousefi, 2003; ^e Latour, 1977.

Como podem ser observados na Figura 11 os espectros apresentam características semelhantes, variando em intensidade, o que pode ser atribuído às variações nas espessuras das membranas. Conforme a Tabela 8 as análises do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3 mostram que as fases cristalinas *alfa* e *beta* estão presentes nos espectros. No PVDF puro as absorções 1383, 974, 870, 795, 761, 613 e 533 cm⁻¹ são atribuídas à fase *alfa*, e as absorções 1180, 1067 e 841 cm⁻¹ à fase *beta*. As membranas também apresentaram bandas características de cada fase cristalina, *alfa* e *beta*, e com pouco deslocamento quando comparadas com as absorvâncias do PVDF puro. As absorções atribuídas à fase *gama* não foram observadas para as membranas e para o PVDF puro utilizado neste trabalho. O surgimento da fase *gama* está relacionado à temperatura de preparo das membranas. Neste estudo foi utilizada a temperatura de ~ 60 °C. Segundo Silva (1992) a cristalização do PVDF a partir do estado fundido a temperaturas menores que 160 °C sempre produz cristais na fase *alfa*.

Salimi e Yousefi (2003) também encontraram apenas as fases *alfa* e *beta* em seus filmes de PVDF, sendo a *alfa* encontrada nas bandas 796, 614 e 530 cm^{-1} e a fase *beta* nas bandas 840 e 509 cm^{-1} , assim como Mohammadi *et al.* (2007), que para as análises de filmes de PVDF (Solef 1010), encontraram a fase *alfa* nas bandas 976, 763, 615 e 530 cm^{-1} e a fase *beta* nas bandas 840, 509 e 445 cm^{-1} .

Já Benz & Euler (2003), quando prepararam filmes a partir de solução de PVDF com acetona (90%) e DMF (80%) com temperatura acima de 50 °C, encontraram uma única banda da fase *alfa* em 762 cm^{-1} , com uma linha de base bem separada das outras bandas, e bandas da fase *beta* e *gama*, que estavam muito próximas uma das outras e dificultaram a diferenciação. A fase *beta* foi encontrada nas bandas 1275 e 468 cm^{-1} e a fase *gama* em 1233 cm^{-1} . Gregório (2006) também encontrou as fases *alfa*, *beta* e *gama* em suas análises de FTIR dos filmes de PVDF preparados com DMF, em temperaturas de 220 °C.

Conforme mostra a Figura 12, no FTIR das membranas M2 e M3 também foi possível identificar uma banda de absorção em 1733 cm^{-1} , que pode ser atribuída à ligação de hidrogênio entre o DMF e o PVDF, pois as amidas II e III podem mudar para números de ondas maiores dependendo da interação que tiverem com o polímero (ZHANG *et al.*, 2011). A banda característica do DMF encontrada no FTIR foi 1660 cm^{-1} , característica de um grupamento C=O (amida II). Zhang *et al.* (2011), que observaram a interação entre polímero e o DMF, destacaram o deslocamento da banda característica do DMF, de 1673 cm^{-1} para 1725 cm^{-1} , quando analisaram soluções de PU em DMF.

Bandas em 1733 cm^{-1} , também foram encontradas nas membranas M4 e M5, podendo ser atribuídos ao solvente utilizado (DMF).

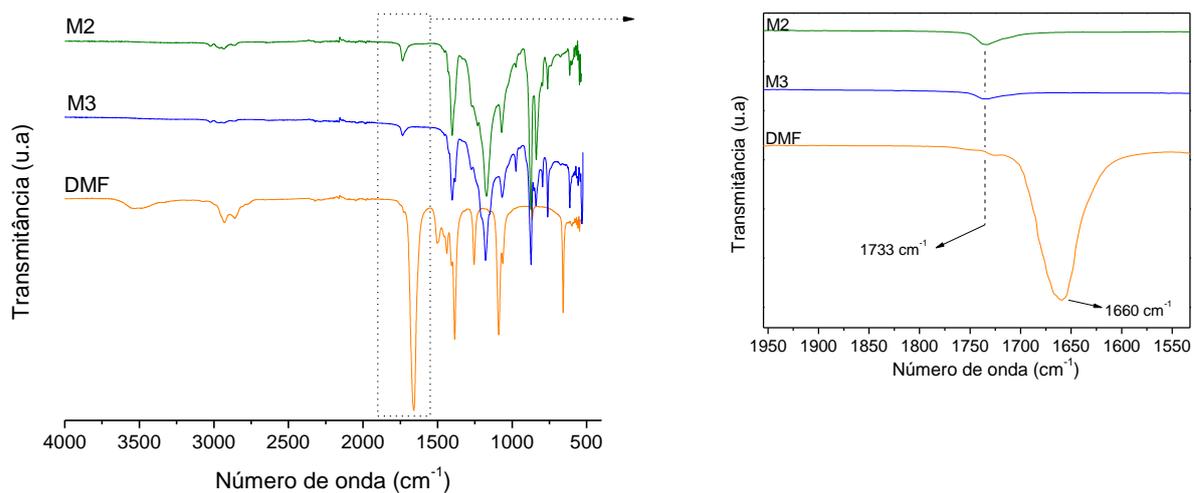
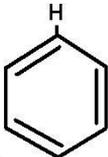


Figura 12 - FTIR do DMF puro e das membranas M2 e M3.

Após a identificação das absorções atribuídas às fases cristalinas presentes no PVDF puro e nas membranas M1, M2 e M3 foram realizados os estudos do efeito dos microcristais de celulose (MCC) nas membranas. Essa avaliação foi realizada em duas preparações de membranas: uma com 10% (m/m) de PVDF e 1% (m/m) de MCC (M4) e outra com 20% (m/m) de PVDF e 1% (m/m) de MCC (M5), para verificar a influência dos MCC no aparecimento ou desaparecimento de formas cristalinas do PVDF. Porém, como as amostras foram maceradas e não ficaram completamente adequadas para análise, estas apenas puderam confirmar a incorporação da celulose nas membranas.

As bandas de absorção características da celulose são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Absorções características da celulose na região do infravermelho e suas atribuições

| Nº de onda (cm ⁻¹) | Atribuição | |
|--------------------------------|---|---|
| 3000 – 3600 ^c | OH | Estiramento axial |
| 2860 – 2970 ^c | C-H ₃ | Estiramento axial de alifáticos ou aromáticos |
| 1700 – 1730 ^c | C=O | Estiramento axial de cetona e carbonila |
| 1510 – 1560 ^c | | |
| 1632 ^c | C=C | Estiramento axial |
| 1430 – 1470 ^{a,b,c} | O-CH ₃ | Deformação angular no plano |
| 1373 ^b | C-H ₃ | Deformação angular |
| 1232 ^c | C-O-C | Estiramento axial |
| 1215 ^c | C-O | Estiramento axial de fenol |
| 1170 – 1060 ^{a,b,c} | C-O | Estiramento axial |
| *700-900 ^{a,b,c} |  | Deformação angular fora do plano |

^a Song *et al.*, 2012; ^b Ciolacu *et al.*, 2011; ^c Yang *et al.*, 2007.

* Banda característica da lignina (residual).

O MCC puro e as membranas M4 e M5 foram caracterizadas por FTIR, para identificação das bandas características do MCC e se estas estavam presentes nas membranas preparadas. A Figura 13 apresenta o espectro do MCC puro e das membranas M4 e M5.

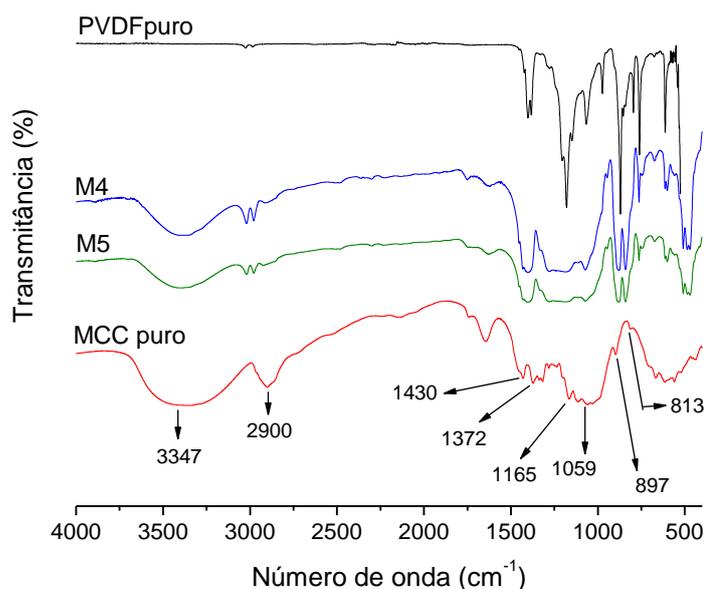


Figura 13 – FTIR do PVDF e MCC puro e das membranas M4 e M5.

A Tabela 10 apresenta a relação de bandas de absorção observadas no espectro do MCC puro e das membranas M4 e M5. Neste caso algumas absorções também podem ser observadas em frequências um pouco deslocadas daquelas encontradas na literatura.

Tabela 10 – Absorções do MCC puro e das membranas M4 e M5 na região do infravermelho

| N° de onda (cm ⁻¹) | | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Celulose (literatura) | MCC puro | M4 | M5 |
| 3000 – 3600 | 3347 | 3385 e 3020 | 3401 e 3019 |
| 2860 – 2970 | 2901 | 2979 e 2916 | 2979 e 2921 |
| 1430 – 1470 | 1430 | 1432 | 1432 |
| 1373 | 1372 | - | - |
| 1170 – 1060 | 1165 e 1059 | 1115 | 1113 |
| 700-900 | 897 e 813 | 880 | 880 |

Os cristais de celulose têm sido utilizados para reforço de membranas, para melhorar suas propriedades mecânicas, dielétricas, entre outras propriedades. Conforme Figura 13 e Tabela 10 observa-se que o FTIR do MCC apresentou as bandas características da celulose, com absorção em 3347, 2901, 1430, 1372, 1165, 1059, 897 e 813 cm⁻¹. Ciolacu *et al.* (2011), quando analisaram a celulose por FTIR, encontraram bandas de absorção em 3346, 2899, 1641, 1433, 1373, 1165, 1059 e 898 cm⁻¹, assim como Song *et al.* (2011), que encontraram as bandas da celulose muito próximas a estas, em 3406, 2920, 1645, 1464, 1376, 1158, 1964, 898 e 721 cm⁻¹.

Na Figura 13 também podem ser observados os espectros das membranas M4 e M5, que apresentam características semelhantes, variando em intensidade, o que também pode ser atribuído às variações nas espessuras das membranas. Observando a Tabela 10, as análises do MCC puro e das membranas M4 e M5 mostram que as bandas características da celulose estão presentes nas membranas, conforme mostram as bandas entre 3000 e 3600, 2860 e 2970, 1430 e 1470, 1373, 1170 e 1060, 900 e 700 cm⁻¹, encontradas no MCC puro e estes, exceto a banda 1373 cm⁻¹, para as membranas M4 e M5. Bandas abaixo de 1400 cm⁻¹ são muito semelhantes as do PVDF, portanto, as bandas consideradas como sendo celulose nas membranas M4 e M5 foram apenas às bandas também encontradas no MCC puro, ou seja, que não foram encontradas no FTIR do PVDF puro.

Dong *et al.* (2012), em filmes preparados com poli(metil metacrilato) PMMA e cristais de celulose, encontraram as bandas características da celulose entre 3500 e

3300 cm^{-1} , sendo que também tiveram dificuldades em analisar os FTIR em bandas inferiores a 2000 cm^{-1} , pois muitas bandas características do PMMA possuem valores muito semelhantes ao da celulose. O mesmo foi verificado por Sakaguchi *et al.* (2012) quando analisaram blocos de metil metacrilato com nanopartículas de celulose.

Assim como Sakaguchi *et al.* (2012), que conseguiram identificar algumas bandas características do metil metacrilato em suas análises de FTIR, também foram possíveis identificar algumas bandas características do PVDF nas membranas M4 e M5, com menos intensidade, como as bandas próximas a 1383, 1067, 870, 841, 760 e 613 cm^{-1} , como mostra a Figura 14. As bandas próximas a 974, 796 e 533 cm^{-1} não foram identificadas, o que podem ser atribuídas à forma de preparação das amostras.

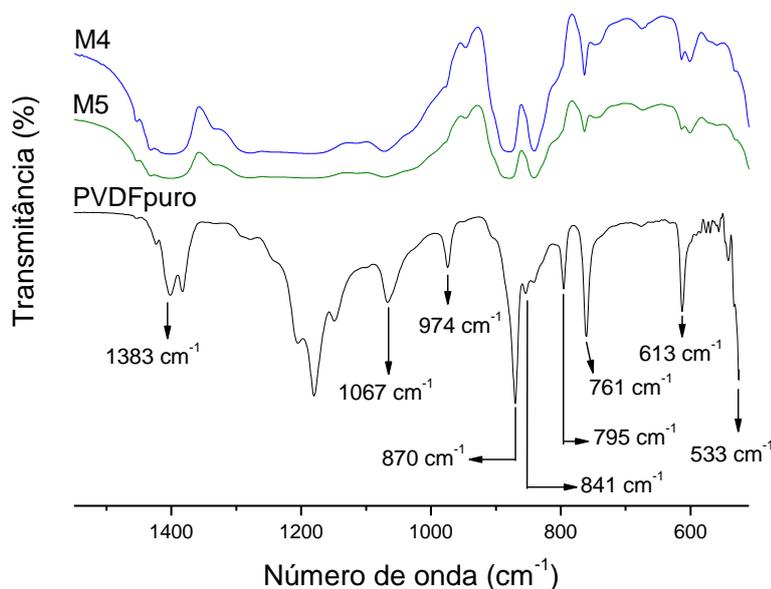


Figura 14 – FTIR do PVDF puro e das membranas M4 e M5.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para o PVDF e MCC puros e para as membranas, com o objetivo de estudar a evolução da degradação térmica (perda de massa) em função do gradiente térmico das amostras, temperatura.

As amostras foram submetidas à atmosfera inerte de N_2 , com velocidade de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$. Quando amostras são submetidas à atmosfera inerte, os radicais provenientes do processo de decomposição são gerados pela cisão da cadeia polimérica. Portanto, ligações químicas mais fracas tendem a sofrer cisão em temperaturas mais baixas e produzir compostos voláteis, que são acompanhadas através da curva da perda de massa em função da temperatura (FREIRE, 2007).

A Figura 15 apresenta as curvas de perda de massa, obtidas por TGA, em uma faixa de temperatura, entre 25 a $800^\circ C$, para o PVDF puro e as membranas M1, M2 e M3, e a Figura 16 para o MCC puro e as membranas M4 e M5.

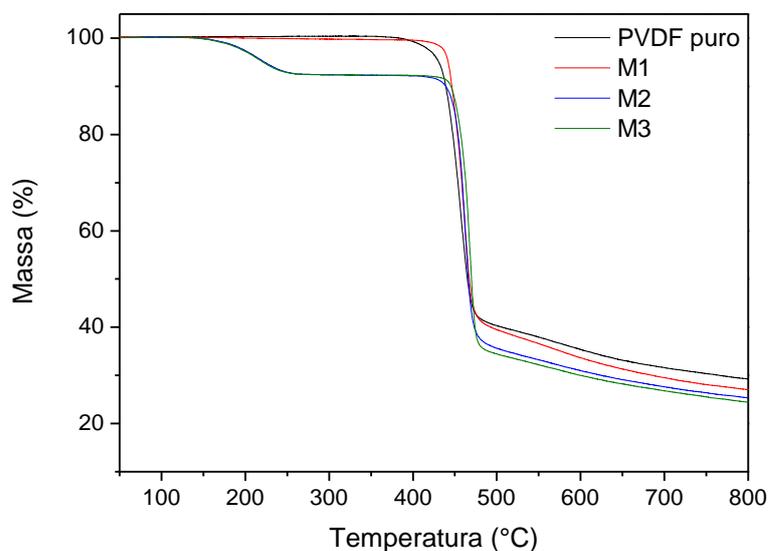


Figura 15 – Curvas de TGA do PVDF puro e membranas M1, M2 e M3.

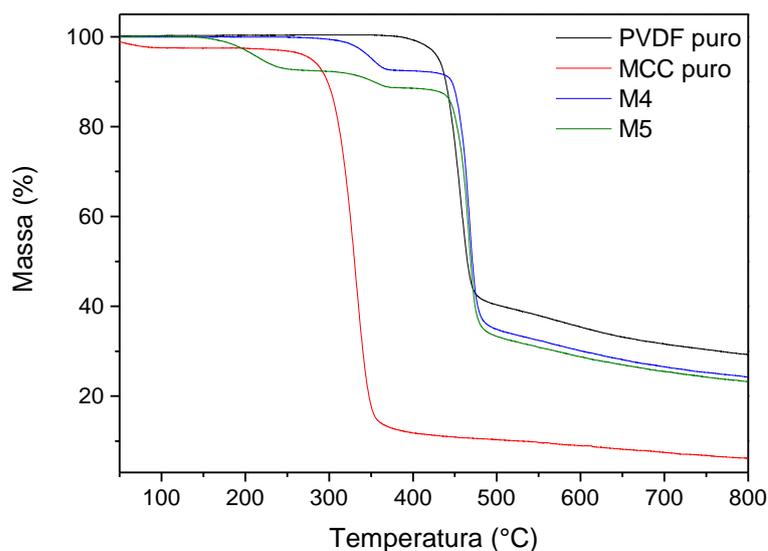


Figura 16 – Curvas de TGA do PVDF e MCC puros e membranas M4 e M5.

Analisando as Figuras 15 e 16 observa-se que o PVDF e MCC puros apresentaram um único evento de perda de massa.

Na membrana M1 foi observado um único evento de perda de massa, atribuído à perda de massa do PVDF. As membranas M2 e M3 apresentaram dois eventos de perda de massa, sendo que o primeiro pode ser atribuído à vaporização do solvente DMF (ponto de ebulição ~ 153 °C), que mesmo após o banho de precipitação pode ter permanecido na membrana. A extração do solvente em água é dificultada quando a viscosidade da solução é elevada, devido à concentração mais elevada do PVDF (SOLVAY, 2011). As análises de FTIR corroboram com estes resultados, pois foi identificada uma banda de absorção em 1733 cm⁻¹, característica do solvente DMF em função da ligação C=O (amida II). O segundo evento de perda de massa nas membranas M2 e M3 é atribuído à perda da massa do PVDF.

As membranas com adição de MCC (M4 e M5) apresentaram dois e três eventos, respectivamente. Na membrana M4 o primeiro evento foi atribuído à perda de massa da celulose e o segundo a perda de massa do PVDF, e na membrana M5 o primeiro evento pode ser atribuído à vaporização do solvente DMF, o segundo evento a perda de massa da celulose e o terceiro a perda de massa do PVDF.

Pode-se observar que o PVDF puro e as membranas M1, M2 e M3 deixaram um resíduo entre 30 e 40%, a partir de 500°C, confirmado por Freire (2007), que também sob atmosfera de N₂ observou cerca de 30% de resíduo de PVDF após a degradação, na mesma temperatura.

Nota-se que o MCC puro deixa um residual baixo, de aproximadamente 3%, em 800°C, confirmado por Yang *et al.* (2007), que também em atmosfera de N₂ observaram um residual de celulose de aproximadamente 5% após degradação, na mesma temperatura.

As membranas M4 e M5 deixaram residuais abaixo das observadas nas membranas sem adição de celulose.

A Tabela 11 apresenta a faixa de temperatura de degradação (T_{inicial} e T_{final}), a temperatura em que a velocidade de degradação é máxima e o percentual de perda de massa em cada evento das amostras analisadas por TGA.

Tabela 11 - Temperaturas de degradação das amostras de PVDF puro, MCC puro e das membranas

| Amostras | | Temperatura inicial – final (°C) | Temperatura máxima (°C) | Perda de massa (%) |
|----------|-----------|----------------------------------|-------------------------|--------------------|
| PVDF | | 369,84 – 510,01 | 456,80 | 100,30 |
| MCC | | 256,13 – 385,64 | 332,01 | 96,64 |
| M1 | | 406,38 – 493,98 | 461,42 | 98,95 |
| M2 | 1° evento | 143,57 – 266,32 | * | * |
| | 2° evento | 411,17 – 501,22 | 462,14 | 92,15 |
| M3 | 1° evento | 141,29 – 279,38 | * | * |
| | 2° evento | 418,74 – 495,61 | 468,16 | 91,66 |
| M4 | 1° evento | 269,39 – 381,12 | 352,51 | 92,60 |
| | 2° evento | 419,01 – 503,29 | 467,33 | 34,78 |
| M5 | 1° evento | 143,39 – 263,34 | * | * |
| | 2° evento | 298,82 – 377,89 | 355,75 | 92,28 |
| | 3° evento | 409,51 – 509,41 | 466,21 | 32,80 |

* Não foi possível estabelecer valores de temperatura de pico e perda de massa destes eventos.

Conforme as Figuras 15 e 16 e Tabela 11, a temperatura máxima de degradação do PVDF puro foi 456,80°C, no entanto, nas membranas a temperatura de degradação foi deslocada em aproximadamente 10°C acima esta temperatura, tornando-as mais resistentes à degradação térmica, devido ao aumento da cristalinidade das membranas quando comparadas com o PVDF puro, pois na preparação das membranas o PVDF teve mais tempo para organizar seus cristais. A membrana M1 foi a que apresentou o menor deslocamento na degradação do PVDF.

O MCC puro apresentou degradação na temperatura máxima de 332,01°C, acima da temperatura encontrada por Song *et al.* (2012) e Dong *et al.* (2012), de 290°C e 303°C, respectivamente e abaixo da encontrada por Yang *et al.* (2007), de 355°C. A celulose contida nas membranas M4 e M5 tiveram sua degradação na temperatura máxima de 352,52°C e 355,75°C, apresentando um deslocamento de aproximadamente 20°C acima do observado para o MCC puro. As perdas de massa do PVDF nas membranas M4 e M5 não foram influenciadas com a adição dos MCC, com variação máxima de 5°C acima, para a membrana M4, quando comparada com a membrana M1, sem adição de celulose.

Dong *et al.* (2012), estudaram a influência do MCC na perda de massa do PMMA e concluíram que o MCC aumentou em até 14°C a temperatura máxima de degradação do PMMA, o que não ocorreu nas membranas preparadas com PVDF e MCC.

4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A caracterização térmica das membranas de PVDF puro e com adição de MCC foram realizadas visando identificar a cristalinidade destas membranas.

As curvas endotérmicas relativas à 1ª varredura do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3 são apresentados na Figura 17.

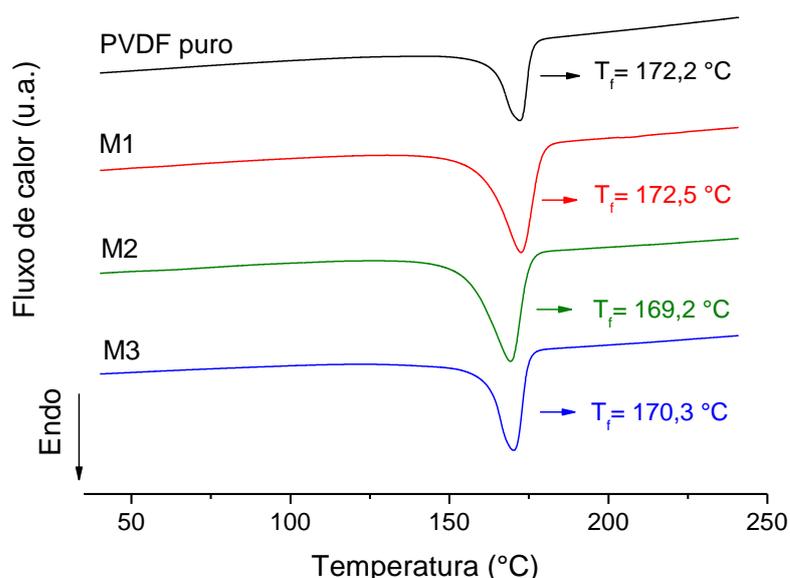


Figura 17 – Curvas de DSC endotérmico do PVDF puro e das membranas M1, M2 e M3, relativas à 1ª varredura.

Na curva endotérmica do PVDF puro, assim como das membranas M1, M2 e M3, um único pico endotérmico foi observado. A fusão do PVDF puro ocorreu no intervalo de 163°C a 175°C. A temperatura de fusão (T_f) da membrana M1 foi observada no intervalo de 161°C a 178°C, da membrana M2 no intervalo de 155°C a 174°C e da membrana M3 ocorreu no intervalo de 161°C a 174°C, conforme Tabela 12.

Tabela 12 - Temperatura de fusão do PVDF e das membranas M1, M2 e M3

| Membranas | T_f (°C) | | |
|-----------|-------------|--------------|------------|
| | T_{onset} | T_{endset} | T_{pico} |
| M1 | 161,2 | 178,4 | 172,5 |
| M2 | 155,4 | 174,6 | 169,2 |
| M3 | 161,1 | 174,7 | 170,3 |
| PVDF puro | 162,8 | 175,3 | 172,2 |

De acordo com as curvas não foi evidenciada alteração na T_f membranas, ou seja, não houve deslocamentos dos picos, quando comparadas com a T_f do PVDF puro. As análises térmicas de DSC do PVDF puro e das membranas apresentaram pico de fusão típico do PVDF, em torno de 173°C (LIU *et al.*, 2011). Pesquisadores também encontraram pico de fusão em 162°C, 164°C e 170,8°C (HE *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2009; GREGORIO, 2006).

Sabendo-se que o pico de fusão equivalente a fase *alfa*, aparece entre 157°C e 177°C, que o pico abaixo de 70°C é exclusivo a fase *beta*, e a fase *gama* entre 187°C e 197°C (GREGORIO, 2006; GUNNEY, 2005), pode-se sugerir que o PVDF puro e as membranas apresentaram apenas a fase *alfa*, que é a mais facilmente obtida (GREGORIO, 2006). He *et al.* (2011), analisaram seus filmes de PVDF por DSC e também encontraram apenas a fase alfa, pois um único pico de fusão em 162°C foi observado.

Na curva endotérmica do MCC puro, Figura 18, observa-se um pico em ~114°C, que pode ser atribuída principalmente a remoção de umidade (T_{f1}) devido ao aquecimento da amostra, e quando a temperatura aumenta, entre 290°C e 339°C, aparece um grande pico endotérmico (T_{f2}), que pode ser atribuído a fusão da celulose. Estes picos também foram medidos por Yang *et al.* (2007), em temperaturas de aproximadamente 100°C e 355°C, respectivamente.

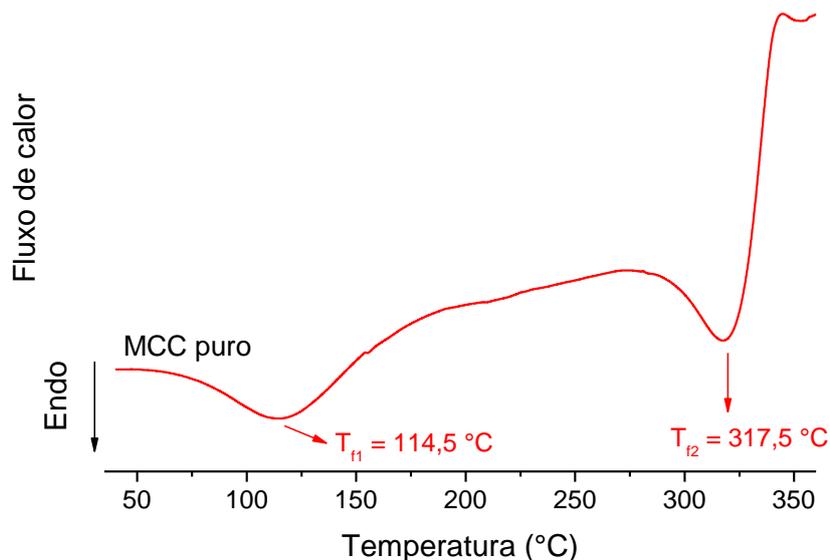


Figura 18 – Curva de DSC endotérmico do MCC puro, relativo à 1ª varredura.

As curvas endotérmicas de DSC relativas à 1ª varredura do MCC puro e das membranas M4 e M5 podem ser visualizadas na Figura 19. As membranas M4 e M5

também apresentaram o pico endotérmico dos MCC (T_{f2}) em 335°C e 325°C, em menor intensidade, respectivamente, evidenciando a presença destes nas membranas.

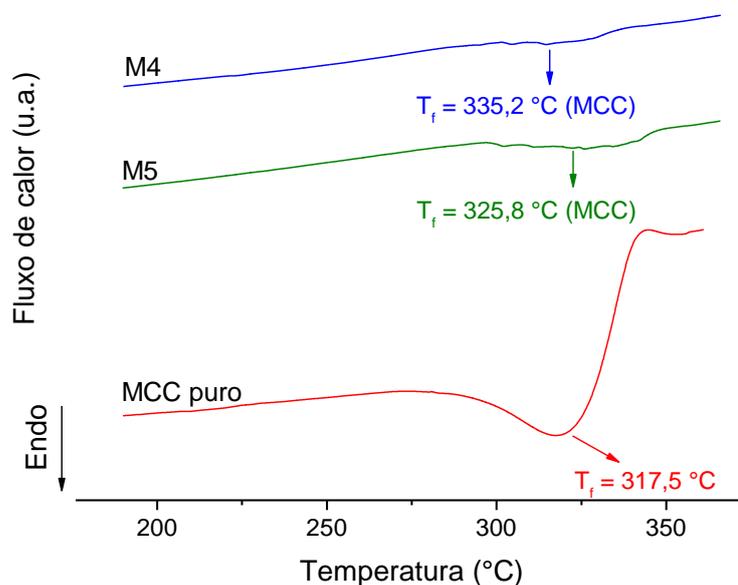


Figura 19 – Curvas de DSC endotérmico do MCC puro e das membranas M4 e M5, relativas à 1ª varredura.

A Tabela 13 apresenta a T_f do PVDF e a T_{f2} do MCC presentes nas membranas M4 e M5 e a T_f do PVDF e MCC puros. Observa-se que a T_f do percentual de PVDF nas membranas não foi deslocada quando comparadas com a T_f do PVDF puro, mostrando que o MCC não interferiu na fusão do PVDF. A T_f do percentual de MCC nas membranas também não foram deslocadas quando comparadas a T_f do MCC puro.

Tabela 13 - Temperatura de fusão do PVDF e MCC puros e destes nas membranas M4 e M5

| Membranas | PVDF | | | MCC | | |
|-----------|-------------|--------------|------------|-------------|--------------|------------|
| | T_f (°C) | | | T_f (°C) | | |
| | T_{onset} | T_{endset} | T_{pico} | T_{onset} | T_{endset} | T_{pico} |
| M4 | 154,3 | 174,2 | 169,8 | 309,1 | 339,8 | 335,2 |
| M5 | 159,8 | 177,0 | 172,5 | 313,9 | 345,6 | 325,8 |
| PVDF puro | 162,8 | 175,3 | 172,2 | - | - | - |
| MCC puro | - | - | - | 289,8 | 339,9 | 317,5 |

A Tabela 14 mostra os valores das temperaturas de fusão, entalpias de cristalização e graus de cristalinidade das membranas M1, M2, M3, M4, M5, PVDF e MCC puros. A entalpia de fusão (ΔH_f°) do PVDF completamente cristalino é considerado 104,7 J.g⁻¹ (WANG *et al.*, 2009).

Tabela 14 – Temperaturas de fusão, entalpias de cristalização e graus de cristalinidade das membranas M1, M2, M3, M4, M5 e PVDF puro

| Membranas | T_f (°C) | ΔH_f (J/g) | X_c (%) |
|------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| M1 | 178,39 | 53,59 | 51,18 |
| M2 | 174,58 | 58,45 | 55,83 |
| M3 | 174,45 | 58,54 | 55,91 |
| M4 | 174,19 | 51,95 | 49,62 |
| M5 | 177,03 | 59,02 | 56,37 |
| PVDF puro | 175,35 | 39,32 | 37,55 |

Onde: ΔH_f é a entalpia experimental de fusão e X_c é o grau de cristalinidade.

O grau de cristalinidade (X_c) analisado para o PVDF puro foi 37,55%. Wang *et al.* (2009) encontraram X_c igual a 45,6% em filmes de PVDF preparadas com solvente DMA e Freire (2007) encontrou X_c igual a 39,8 e 44,5% para o PVDF puro. Comparando o X_c do PVDF puro e as membranas, percebe-se que ocorreu um aumento da cristalinidade nas membranas, provavelmente devido às moléculas do PVDF terem mais tempo para se organizarem após o estado fundido, devido ao resfriamento mais lento na preparação destas por imersão precipitação e os núcleos de cristais se organizarem melhor, aumentando o X_c.

Comparando os X_c das membranas M1 e M3, sem adição de MCC, observa-se que quando aumentada a concentração de PVDF nas membranas, de 10% para 20% (m/m), o X_c aumentou de 51,18% para 55,91%, respectivamente.

A adição de MCC na membrana M4 não alterou o X_c, quando comparamos com a membrana com o mesmo percentual do polímero sem adição de MCC (M1), igual a 51,18% para M1 e 49,62% para M4. Peng *et al.* (2009) estudaram o efeito de nanopartículas de argila no PVDF e observaram que as nanopartículas reduziram a minimamente a cristalinidade, de 53%, do PVDF puro, para 51,2%, com adição de 1% de nanopartículas de argila. Comparando a membrana M5 com a M3, com e sem adição de MCC respectivamente, também não ocorreu variação, X_c igual a 55,91% para M3 e 56,37% para M5.

Nas curvas exotérmicas de DSC para as membranas M1, M2, M3, M4 e M5 e PVDF puro, Figura 20, foram observados aumento na temperatura máxima do pico de cristalização de 3,8°C a 11°C quando comparadas as membranas com o PVDF puro. Este aumento da temperatura de cristalização do PVDF nas membranas pode ser atribuído às interações intra e intermoleculares nas moléculas de PVDF,

favorecendo a formação de núcleos a temperaturas mais altas (FREIRE, 2007). Entre as membranas não foram observadas variações significativas.

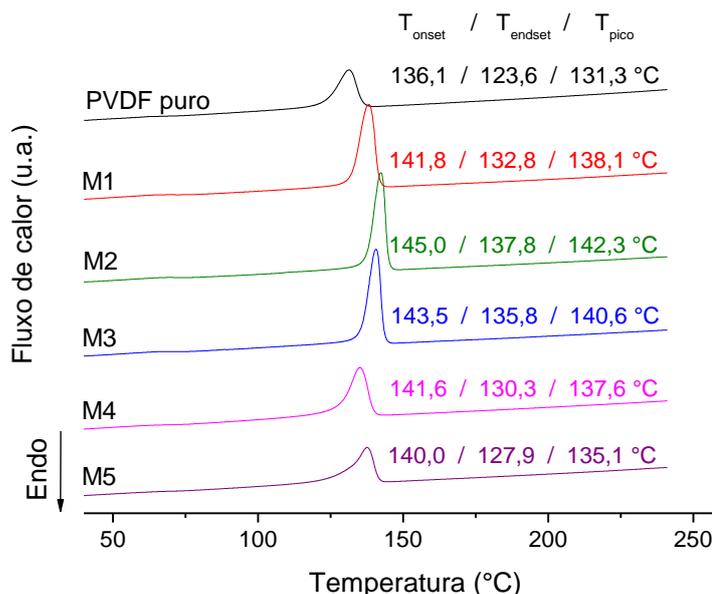


Figura 20 – Curvas de DSC exotérmico do PVDF puro e das membranas M1, M2, M3, M4 e M5.

A Tabela 15 mostra os valores da temperatura de pico de cristalização exotérmica (T_c), variação de entalpia (ΔH) e tempo de cristalização, das membranas M1, M2, M3, M4 e M5 e do PVDF puro. O tempo de cristalização foi calculado a partir da temperatura de início da cristalização ($T_{inicial}$) até a temperatura final da cristalização (T_{final}), e não pela T_{onset} e T_{endset} .

Tabela 15 – Temperaturas de cristalização exotérmica (T_c) e entalpia (ΔH) das membranas M1, M2, M3, M4, M5 e do PVDF puro.

| Amostras | T_c (°C) | | | | Δt (min) | | |
|-----------|-------------|--------------|------------|------------------|------------------|-------------|-------------|
| | T_{onset} | T_{endset} | T_{pico} | ΔH (J/g) | $t_{inicial}$ | t_{final} | t_{total} |
| M1 | 141,80 | 132,79 | 138,07 | 44,14 | 51,47 | 54,50 | 3,03 |
| M2 | 145,02 | 137,76 | 142,34 | 44,31 | 51,10 | 56,03 | 4,93 |
| M3 | 143,55 | 136,80 | 140,60 | 43,94 | 50,95 | 55,84 | 4,89 |
| M4 | 141,58 | 130,26 | 137,60 | 30,96 | 71,68 | 78,02 | 6,34 |
| M5 | 140,00 | 127,92 | 135,09 | 39,60 | 71,50 | 81,72 | 10,22 |
| PVDF puro | 136,10 | 123,60 | 131,34 | 25,82 | 72,06 | 75,82 | 3,76 |

Δt : variação de tempo de cristalização.

O início da cristalização das membranas foi observado entre 140°C e 145°C. As membranas sem adição de MCC apresentaram valor de variação de entalpia $\sim 44 \text{ J.g}^{-1}$ e cristalizaram de 3 a 4,9 min. Observa-se que com menor percentual de

polímero, menor foi o tempo necessário para cristalização completa do PVDF, igual a 3,03 min para membrana M1.

A adição de MCC nas membranas M4 e M5 influenciaram a variação de entalpia, diminuindo para 31 J.g^{-1} e 39 J.g^{-1} , respectivamente, ou seja, foi liberado menos energia para a formação dos cristais interferindo também no tempo necessário para esta formação. Comparando a membrana M1 com M4, o tempo para cristalização com a presença dos microcristais aumentou de 3,03 min para 6,34 min; comparando a membrana M3 com a M5, o aumento foi de 4,89 min para 10,22 min.

Os MCC podem ter causado efeito de anti-nucleação, ou seja, resultaram na limitação da mobilidade das moléculas do PVDF que estavam em contato com a superfície dos MCC, favorecendo a ocorrência dos processos de cristalização de forma mais lenta (FREIRE, 2007; SAMIR *et al.*, 2004).

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de caracterizar morfologicamente as membranas preparadas (M1, M2, M3, M4 e M5), estas foram analisadas por microscopias eletrônicas de varredura (MEV) na superfície e seção transversal (fratura criogênica). As Figuras 21 a 25 apresentam as morfologias destas membranas, respectivamente.

A membrana M1 apresenta uma pele fina na superfície, $\sim 93,8 \text{ nm}$ (Figura 21 c), com porosidade ao longo da sua seção transversal e *macrovoids* com $\sim 10,8 \mu\text{m}$ de comprimento e diferentes formas logo abaixo da superfície (Figura 21 a-b), a superfície mostrou-se plana ao longo de toda a membrana (Figura 21 d). Tem aspecto de uma membrana esponjosa, quando comparada com a membrana preparada por Yeow *et al.* (2004), com o mesmo solvente porém com 15% de PVDF, com estrutura altamente esponjosa. Esta estrutura indica lenta taxa de troca de solvente e não-solvente durante o processo de imersão-precipitação ou conforme explicado por Smolders *et al.* (1992), a precipitação pode ter sido instantânea na superfície e lenta na subcamada.

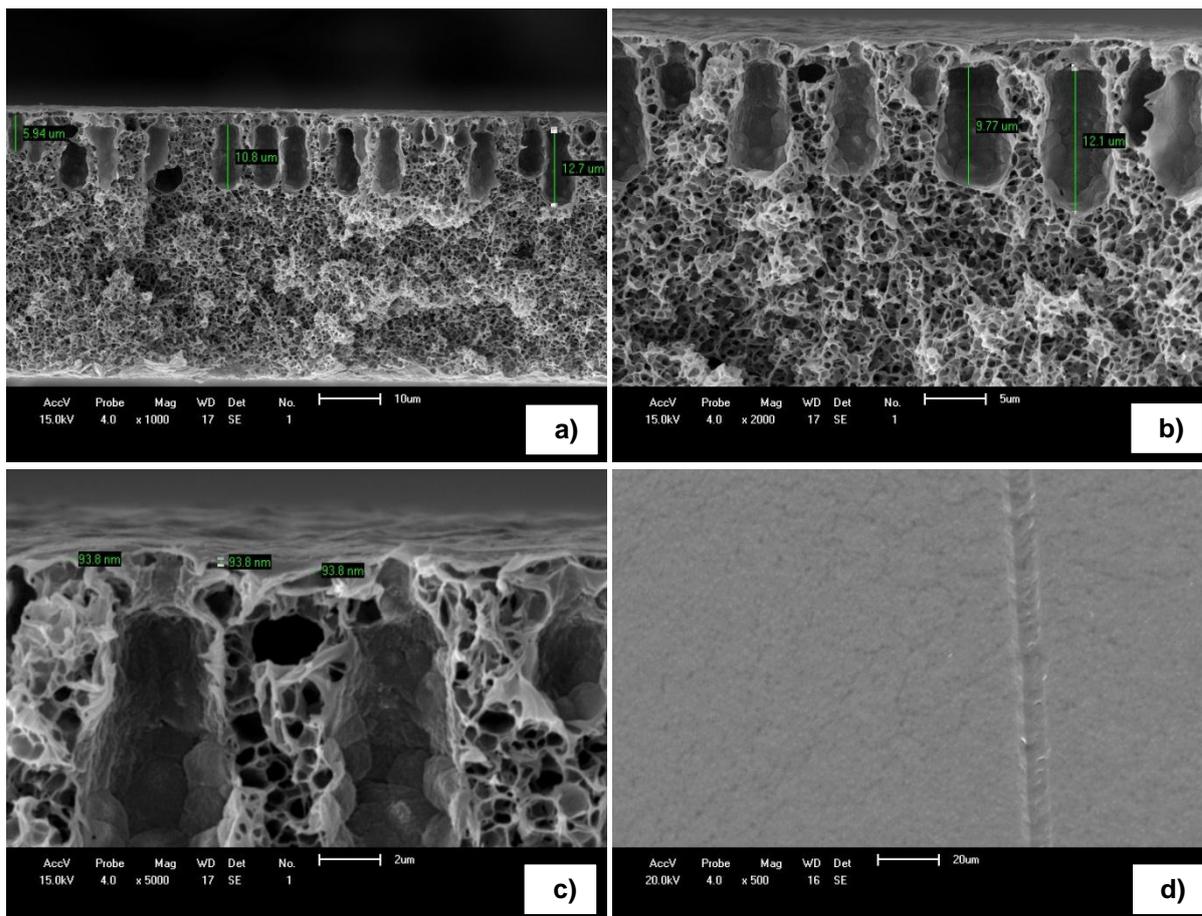


Figura 21 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M1: a) seção transversal (1000X), b) seção transversal (2000X), c) seção transversal (5000X), d) superfície (500X).

A membrana M2 apresentou uma estrutura heterogênea, com uma pele densa na superfície, com $\sim 1,44 \mu\text{m}$ de espessura, com alta porosidade ao longo da sua seção transversal, poucos e menores *macrovoids* abaixo da superfície, com comprimentos de $\sim 5,95 \mu\text{m}$ (Figura 22 c; Figura 22 a-b), e uma superfície plana ao longo de toda a membrana (Figura 22 d). Com essas características pode-se dizer que são altamente esponjosas e também se assemelham à membrana preparada pelos pesquisadores Yeow *et al.* (2004).

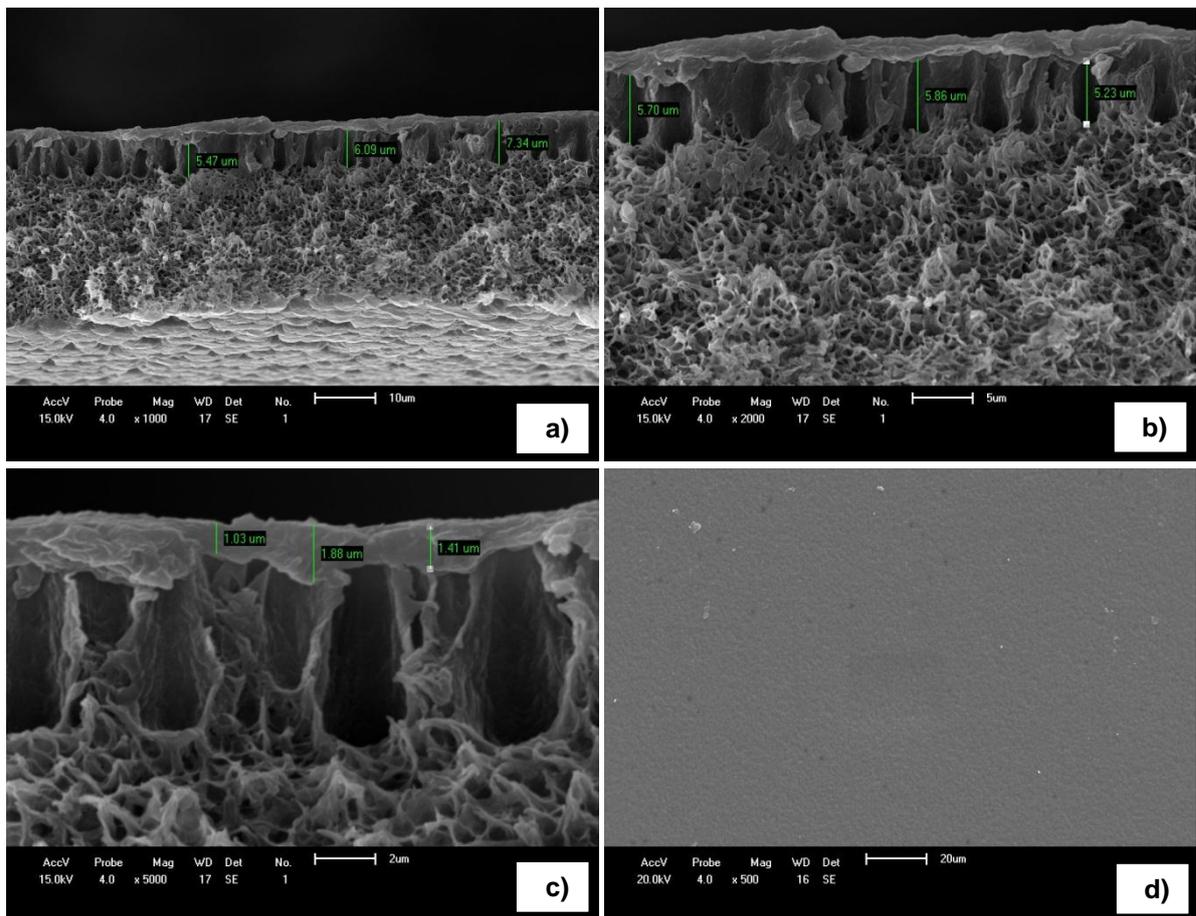


Figura 22 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M2: a) seção transversal (1000X), b) seção transversal (2000X), c) seção transversal (5000X), d) superfície (500X).

Já a membrana M3 exibiu uma pele na superfície mais fina que a membrana M2, com ~ 656 nm, com alta porosidade ao longo da sua seção transversal, com *macrovoids* pouco definidos, com ~ 7,64 µm de comprimento, logo abaixo da superfície (Figura 23 c; Figura 23 a-b) e uma superfície plana ao longo de toda a membrana (Figura 23 d). Também pode-se dizer que é altamente esponjosa.

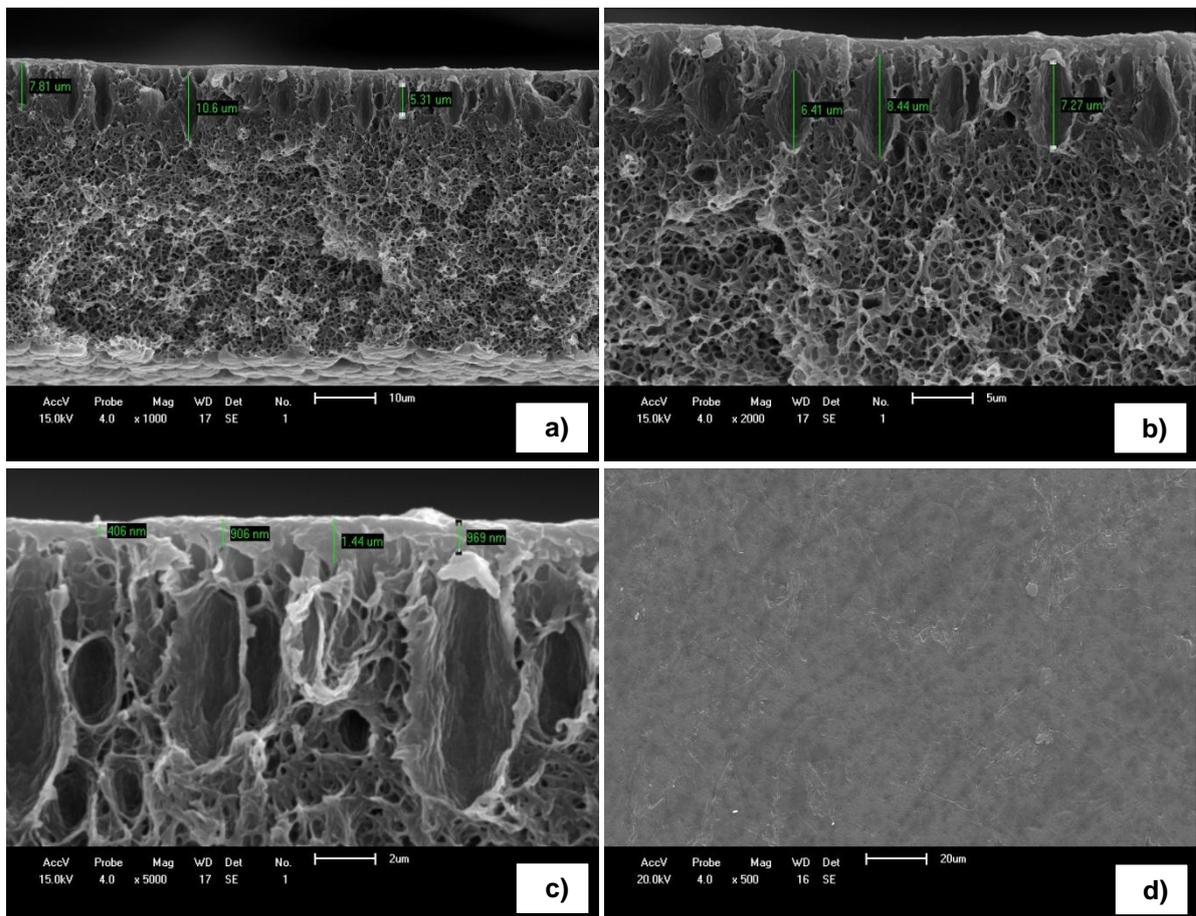


Figura 23 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M3: a) seção transversal (1000X), b) seção transversal (2000X), c) seção transversal (5000X), d) superfície (500X).

A membrana M4, com adição de MCC, apresentou uma pele fina, com ~ 219 nm de espessura (Figura 24 e), alta porosidade ao longo da sua seção transversal, *macrovoids* com formas e tamanhos diferentes com ~ 1,41 e 9,75 μm (Figura 24 b-d) e com uma superfície plana e aparentemente densa ao longo de toda a membrana (Figura 24 f). Nas Figuras 24 a,c, pode-se observar o MCC na parte inferior e superior da membrana e que não ocorreu interação aparente entre o MCC e o PVDF. A Figura 24 a mostra uma parte do MCC na parte inferior da membrana, com no mínimo 99,4 μm de comprimento. Pode-se observar que esta membrana, assim como M1, também pode ser considerada esponjosa.

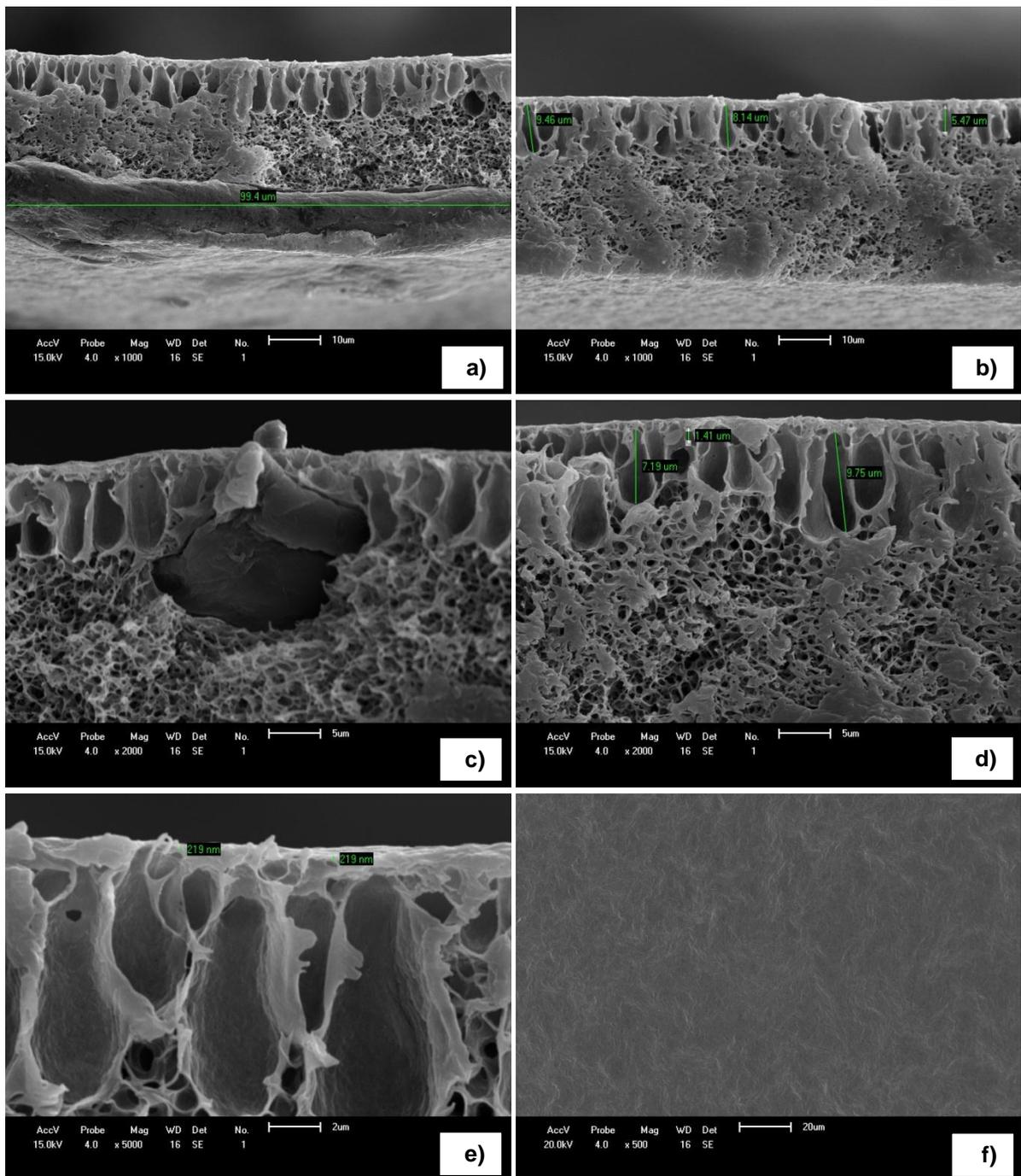


Figura 24 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M4: a) seção transversal (1000X) aparecendo MCC, b) seção transversal (1000X), c) seção transversal (2000X) aparecendo MCC, d) seção transversal (2000X), e) seção transversal (5000X), f) superfície (500X).

A membrana M5 apresenta uma pele densa na superfície, com $\sim 8,15 \mu\text{m}$ de espessura (Figura 25 c-d), com alta porosidade logo abaixo à camada densa e uma superfície plana e densa ao longo de toda a membrana (Figura 25 e). Esta membrana, assim como todas as outras, são classificadas como assimétricas, pois apresentam uma pele densa suportada por uma estrutura porosa. Na Figura 25 a-b foi possível visualizar o MCC na membrana, seu comprimento e a aparente falta

interação com o PVDF. Mao *et al.* (2011) quando prepararam membranas de fibra oca de polisulfona com adição celulose encontraram membranas com estruturas internas assimétricas com desenvolvimentos de *macrovoids* e do lado externo a camada de celulose, ficou uma camada seletiva densa, mostrando que a celulose é capaz de formar uma camada seletiva na membrana. Nesta membrana não foi observado à formação de *macrovoids*.

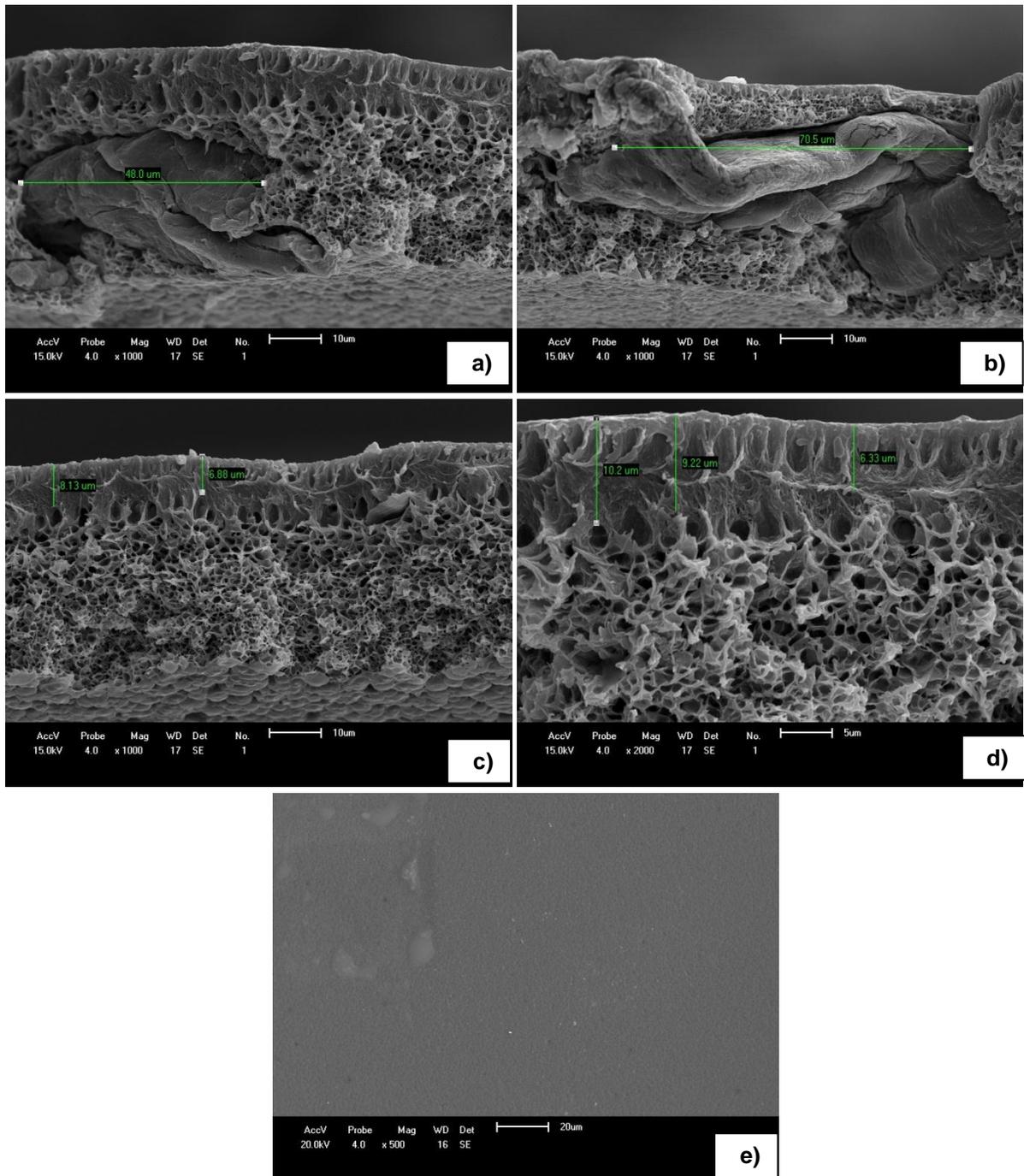


Figura 25 – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da membrana M5: a,b) seção transversal (1000X) aparecendo MCC, c) seção transversal (1000X), d) seção transversal (2000X), e) superfície (500X).

4.1.5 Ângulo de contato (θ)

Todas as análises de caracterização foram realizadas a fim de conhecer a membrana de forma a correlacionar sua natureza com o perfil de permeação. Diante disto, a membrana foi caracterizada quanto ao ângulo de contato formado tendo água (H_2O - polar) e *n*-hexano (C_6H_{14} - apolar) como solventes. A escolha da H_2O ocorreu por apresentar pares de elétrons não ligantes no oxigênio assim como o CO_2 , que apesar de ser apolar apresenta ligações C-O polar e momento dipolar igual à zero, por serem moléculas inorgânicas, contendo oxigênio, elemento pertencente aos calcogênios e com elevada eletronegatividade. A Figura 26 apresenta a molécula de CO_2 (a) e H_2O (b), com suas densidades eletrônicas negativas em volta dos átomos de oxigênio. Sabe-se que pares isolados de elétrons têm maior efeito de repulsão que pares ligantes e repelem outras ligações ou pares isolados, agindo como uma única região de alta concentração eletrônica (ATKINS, 2001).

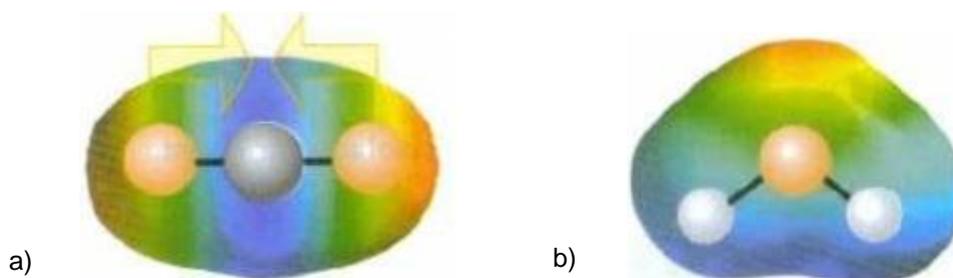


Figura 26 – Densidade eletrônica do CO_2 (a) e da H_2O (b). Áreas em vermelho são regiões com carga líquida negativa e as em azuis são regiões de carga líquida positiva.

A escolha do solvente *n*-hexano ocorreu em função de ser uma molécula orgânica apolar, composta de carbono e hidrogênio, assim como o gás metano (ATKINS, 2001).

Medidas de ângulos de contato (θ) da água foram realizadas na superfície das membranas M1, M2, M3, M4 e M5. A imagem do teste foi no tempo 0 e 15 minutos após a deposição das gotas em três locais distintos da superfície das membranas e então calculada a média dos ângulos de cada gota. A Tabela 16 apresenta os valores do ângulo de contato da água com as membranas, em 0 e 15 minutos, e a imagem das gotas após a deposição da gota na superfície no tempo 0.

Tabela 16 – Medidas do ângulo de contato de água com as membranas M1, M2, M3, M4 e M5

| Membranas | Tempo de exposição da gota (min) | Ângulo de contato com água (θ) | Imagem da gota |
|-----------|----------------------------------|---|--|
| M1 | 0 | 65,22 ± 0,87 |  |
| | 15 | 61,49 ± 1,68 | |
| M2 | 0 | 63,73 ± 1,76 |  |
| | 15 | 59,96 ± 2,26 | |
| M3 | 0 | 60,64 ± 1,93 |  |
| | 15 | 56,42 ± 1,62 | |
| M4 | 0 | 65,16 ± 2,30 |  |
| | 15 | 60,64 ± 1,48 | |
| M5 | 0 | 59,91 ± 0,95 |  |
| | 15 | 50,64 ± 1,05 | |

As superfícies com $\theta < 90^\circ$ são classificadas como hidrofílicas, aquelas com ângulo de contato entre $90^\circ < \theta < 150^\circ$ são classificadas como hidrofóbicas e aquelas $\theta > 150^\circ$ são consideradas superhidrofóbicas (FURMIDGE, 1962).

As membranas M1 e M4 apresentaram o mesmo valor para o θ , $\sim 65,2^\circ$. A membrana M3 apresentou valor de ângulo de contato entre a gota e o filme de $63,7^\circ$, a M2 valor de $60,7^\circ$ e a M5 de $59,9^\circ$, todas com valor de ângulo de contato menor que 90° , portanto consideradas hidrofílicas. Observa-se na Tabela 16 que o valor do θ diminui mais após os 15 min de exposição da gota.

Liu et al. (2011) observaram resultados semelhantes em suas pesquisas, onde obtiveram valores de ângulo de contato para membranas de PVDF puro, variando de 66° a $92,3^\circ$, e para membranas de PVDF com adição de partículas inorgânicas de TiO_2 (0,3%), SiO_2 (3%) e Al_2O_3 (2%), valores de 81, 53 e 57, respectivamente.

Quando *n*-hexano foi utilizado, por ser totalmente apolar, a membrana não ofereceu nenhuma resistência, provavelmente por não haver repulsão entre as moléculas que compõem a membrana e as moléculas do solvente. Dessa forma o *n*-hexano se espalhou fornecendo $\theta = 0$.

Segundo Zhu *et al.* (2009) quanto maior o teor de ligações C-F na superfície de membranas de PVDF mais estas serão hidrofóbicas, portanto não sofre interação com a água. Isto ocorre porque a molécula de água, altamente rica em elétrons, repele em contato com o flúor, presente na membrana, promovendo a repulsão, tornando a membrana hidrofóbica. Diante da conclusão dos pesquisadores, podemos atribuir a baixa hidrofobia das membranas obtidas neste trabalho a um baixo teor de ligações C-F, na composição relativa à superfície desta membrana (ATKINS, 2001; NISHINO *et al.*, 1999).

4.1.6 Permeabilidade (*P*) e Seletividade (α) a gases puros

Após o preparo das membranas de PVDF foi avaliado o desempenho destas na separação de gases. O estudo da permeabilidade aos gases CO₂, N₂ e CH₄ puros 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.

Foram realizadas em duplicatas as medidas de permeabilidade aos gases, e os valores médios obtidos para as membranas M1, M2, M3, M4 e M5, estão apresentados nas Tabelas 17 a 21, bem como os valores calculados para seletividade. As Figuras 27 a 30 são relações de permeabilidade aos gases, em função da diferença de pressão e relações de seletividades aos pares de gases N₂/CH₄ e CO₂/CH₄, em função da diferença de pressão aplicada ao sistema.

Na análise da membrana M1, Tabela 17, pode ser observado que com o aumento da pressão, variando de 2 a 4 bar, há um conseqüente aumento da permeabilidade para os gases testados e na Figura 27-a é possível verificar esta tendência. A seletividade para os gases N₂/CH₄ e CO₂/CH₄ não variaram com as pressões testadas, conforme Figura 27-b.

Tabela 17 - Testes de permeabilidade para a membrana M1, com variação de pressão de 2 a 4 bar

| Pressão (bar) | Permeabilidade (Barrer) | | | | | | Seletividade | | | |
|------------------|-------------------------|--------|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | CO ₂ | | N ₂ | | CH ₄ | | α N ₂ /CH ₄ | | α CO ₂ /CH ₄ | |
| | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio |
| 2 | 74.963 | 10.043 | 99.508 | 13.332 | 139.311 | 18.665 | 0,71 | 0 | 0,54 | 0 |
| 2,5 | 76.952 | 10.310 | 106.141 | 14.221 | 143.289 | 19.198 | 0,74 | 0 | 0,54 | 0 |
| 3 | 79.605 | 10.665 | 101.717 | 13.628 | 145.941 | 19.553 | 0,70 | 0 | 0,55 | 0 |
| 3,5 | 84.156 | 11.275 | 109.934 | 14.728 | 151.632 | 20.315 | 0,73 | 0 | 0,55 | 0 |
| 4 | 89.555 | 11.999 | 109.456 | 14.665 | 154.233 | 20.664 | 0,71 | 0 | 0,58 | 0 |

Espessura: 47,5 ± 6,36 µm.

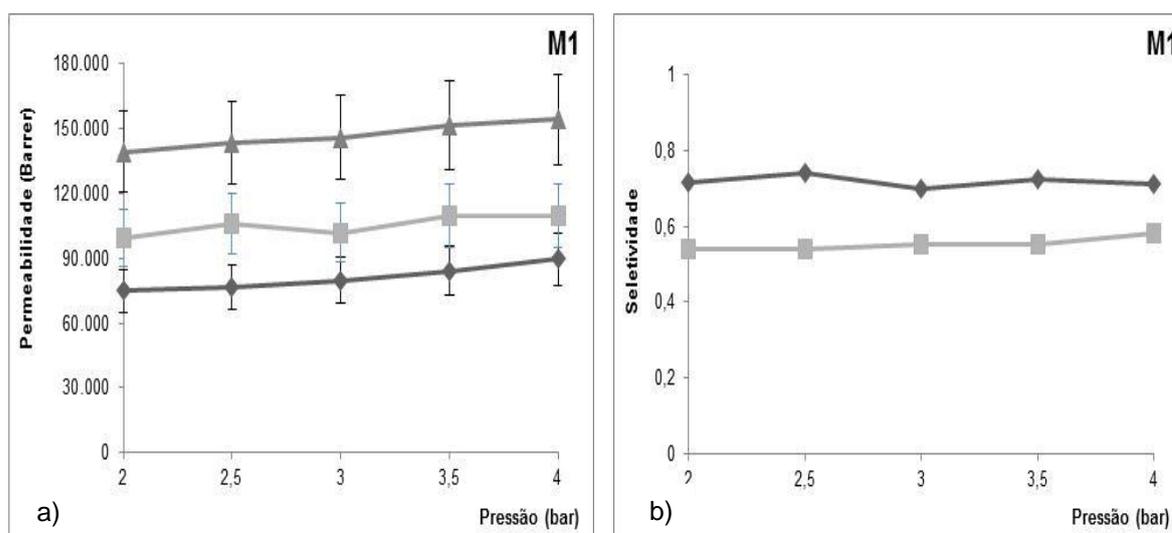


Figura 27 – Membrana M1: a) Permeabilidade aos gases CO₂ (◆), N₂ (■) e CH₄ (▲), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N₂/CH₄ (◆) e CO₂/CH₄ (■), em função da diferença de pressão.

Para a membrana M2, Tabela 18, também pode ser observado que com o aumento da pressão, variando de 2 a 8 bar, há um conseqüente aumento da permeabilidade para os gases estudados e na Figura 28-a é possível verificar esta tendência. A seletividade para os gases CO₂/CH₄ diminuiu minimamente até pressão de 5 bar e a partir desta pressão a seletividade iniciou um pequeno aumento, já para os gases N₂/CH₄ a seletividade aumentou minimamente com o aumento de pressão, conforme Figura 28-b.

Tabela 18 - Testes de permeabilidade para a membrana M2, com variação de pressão de 2 a 8 bar

| Pressão (bar) | Permeabilidade (Barrer) | | | | | | Seletividade | | | |
|------------------|-------------------------|--------|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | CO ₂ | | N ₂ | | CH ₄ | | α N ₂ /CH ₄ | | α CO ₂ /CH ₄ | |
| | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio |
| 2 | 8.684 | 3.481 | 13.093 | 2.222 | 14.958 | 1.660 | 0,89 | 0,25 | 0,60 | 0,30 |
| 3 | 10.530 | 4.463 | 13.536 | 1.871 | 15.432 | 1.639 | 0,89 | 0,22 | 0,70 | 0,37 |
| 4 | 11.918 | 4.796 | 14.209 | 2.302 | 16.832 | 1.615 | 0,85 | 0,22 | 0,73 | 0,36 |
| 5 | 13.148 | 5.297 | 15.259 | 2.809 | 17.758 | 1.805 | 0,87 | 0,25 | 0,76 | 0,37 |
| 6 | 13.988 | 5.933 | 16.277 | 3.248 | 19.880 | 89 | 0,82 | 0,16 | 0,70 | 0,30 |
| 7 | 15.177 | 6.147 | 17.748 | 4.764 | 22.397 | 1.507 | 0,79 | 0,16 | 0,67 | 0,23 |
| 8 | 16.121 | 6.504 | 20.276 | 7.410 | 23.997 | 2.978 | 0,83 | 0,21 | 0,66 | 0,18 |

Espessura: 37,5 ± 6,36 µm.

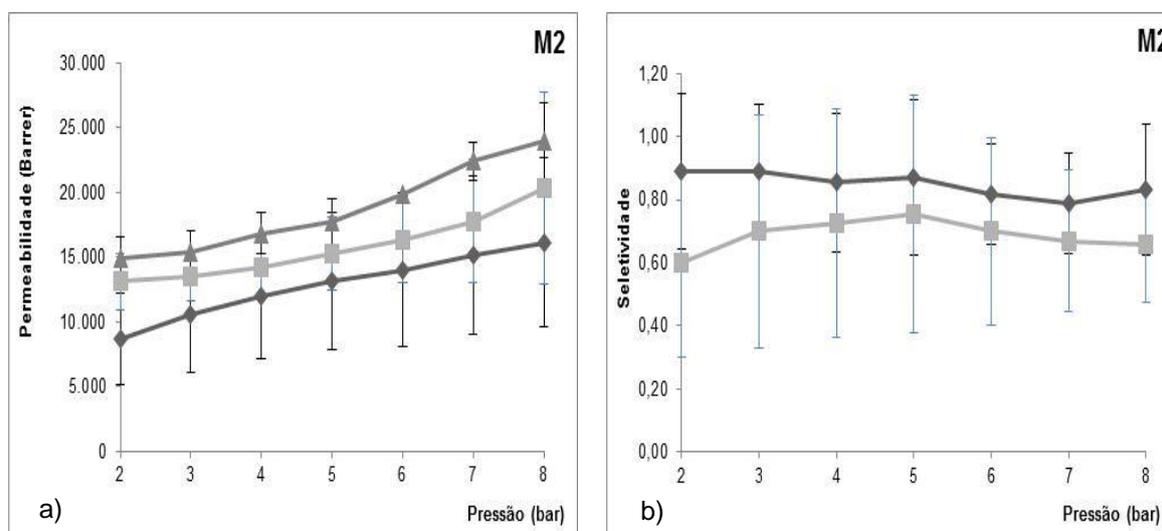


Figura 28 – Membrana M2: a) Permeabilidade aos gases CO₂ (◆), N₂ (■) e CH₄ (▲), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N₂/CH₄ (◆) e CO₂/CH₄ (■), em função da diferença de pressão.

Para a membrana M3, Tabela 19, também se percebe que com o aumento da pressão, variando de 2 a 8 bar, há um conseqüente aumento da permeabilidade para os gases estudados e na Figura 29-a é possível verificar esta tendência. A seletividade para os gases CO₂/CH₄ diminuiu até a pressão de 6 bar e a partir desta pressão a seletividade permaneceu estável, e para os gases N₂/CH₄ permaneceu constante para todas as pressões testadas, conforme Figura 29-b e Tabela 19.

Tabela 19 - Testes de permeabilidade para a membrana M3, com variação de pressão de 2 a 8 bar

| Pressão (bar) | Permeabilidade (Barrer) | | | | | | Seletividade | | | |
|---------------|-------------------------|--------|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | CO ₂ | | N ₂ | | CH ₄ | | α N ₂ /CH ₄ | | α CO ₂ /CH ₄ | |
| | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio |
| 2 | 6.603 | 1.190 | 12.877 | 4.385 | 18.065 | 6.290 | 0,71 | 0,01 | 0,38 | 0,06 |
| 3 | 8.096 | 1.903 | 13.826 | 4.411 | 19.142 | 6.992 | 0,73 | 0,04 | 0,44 | 0,06 |
| 4 | 8.931 | 2.261 | 14.315 | 5.431 | 19.772 | 7.471 | 0,72 | 0,00 | 0,47 | 0,06 |
| 5 | 9.726 | 3.089 | 14.994 | 5.601 | 20.114 | 7.707 | 0,75 | 0,01 | 0,49 | 0,03 |
| 6 | 10.464 | 3.277 | 15.536 | 5.759 | 21.328 | 8.436 | 0,73 | 0,02 | 0,50 | 0,04 |
| 7 | 10.905 | 3.431 | 16.667 | 7.065 | 21.942 | 9.023 | 0,76 | 0,01 | 0,51 | 0,05 |
| 8 | 11.126 | 3.266 | 17.193 | 7.651 | 23.194 | 10.334 | 0,74 | 0,00 | 0,50 | 0,08 |

Espessura: 51 ± 1,41 μm.

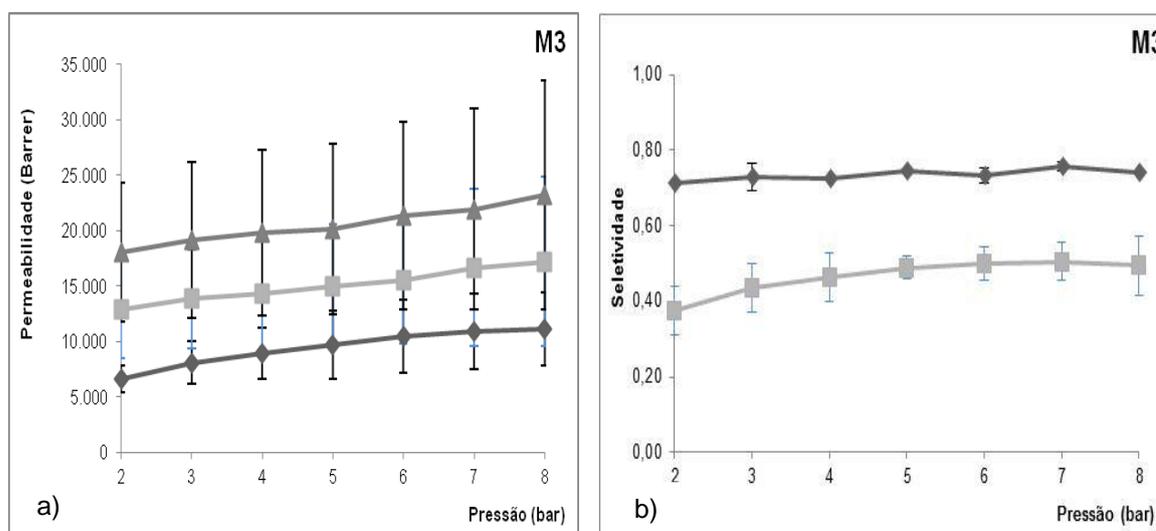


Figura 29 – Membrana M3: a) Permeabilidade aos gases CO₂ (◆), N₂ (■) e CH₄ (▲), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N₂/CH₄ (◆) e CO₂/CH₄ (■), em função da diferença de pressão.

A análise de permeabilidade da membrana M4 (com adição de MCC) foi realizada apenas em pressão de 2 bar, devido a disponibilidade dos equipamentos de análise para o alto fluxo dos gases apresentados. Na Tabela 20 pode ser observado que os valores de permeabilidade foram muito altos quando comparados com as análises das outras membranas. A seletividade para os gases N₂/CH₄ e CO₂/CH₄ ficaram em 0,74 e 0,56, respectivamente.

Tabela 20 - Testes de permeabilidade para a membrana M4 em pressão de 2 bar

| Pressão (bar) | Permeabilidade (Barrer) | | | | | | Seletividade | | | |
|------------------|-------------------------|--------|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | CO ₂ | | N ₂ | | CH ₄ | | α N ₂ /CH ₄ | | α CO ₂ /CH ₄ | |
| | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio |
| 2 | 1.454.755 | 14.658 | 1.965.805 | 61.695 | 2.609.880 | 43.770 | 0,75 | 0,01 | 0,56 | 0,01 |

Espessura: 44,5 ± 0,71 μm.

A análise da membrana M5 (com adição de MCC), Tabela 21, também mostra que com o aumento da pressão, variando de 2 a 8 bar, há um consequente aumento da permeabilidade para os gases estudados e na Figura 30-a é possível verificar esta tendência. A seletividade para os gases CO₂/CH₄ diminuiu minimamente conforme o aumento de pressão, já para os gases N₂/CH₄ a seletividade permaneceu constante, Figura 30-b e Tabela 9.

Tabela 21 - Testes de permeabilidade para a membrana M5, com variação de pressão de 2 a 8 bar

| Pressão (bar) | Permeabilidade (Barrer) | | | | | | Seletividade | | | |
|------------------|-------------------------|--------|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | CO ₂ | | N ₂ | | CH ₄ | | α N ₂ /CH ₄ | | α CO ₂ /CH ₄ | |
| | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio |
| 2 | 9.385 | 1.659 | 19.062 | 3.973 | 27.248 | 4.661 | 0,70 | 0,03 | 0,35 | 0,01 |
| 3 | 10.949 | 1.936 | 19.741 | 3.723 | 28.795 | 5.495 | 0,69 | 0,00 | 0,38 | 0,00 |
| 4 | 12.725 | 2.269 | 21.215 | 4.260 | 30.426 | 5.286 | 0,70 | 0,02 | 0,42 | 0,00 |
| 5 | 13.601 | 2.202 | 21.764 | 4.204 | 31.018 | 4.767 | 0,70 | 0,03 | 0,44 | 0,00 |
| 6 | 14.972 | 2.592 | 23.120 | 4.632 | 33.395 | 6.098 | 0,69 | 0,01 | 0,45 | 0,00 |
| 7 | 16.054 | 2.588 | 23.854 | 4.204 | 34.643 | 5.857 | 0,69 | 0,01 | 0,47 | 0,01 |
| 8 | 16.959 | 2.814 | 24.858 | 4.306 | 35.707 | 5.496 | 0,70 | 0,01 | 0,48 | 0,01 |

Espessura: 51,5 ± 3,54 μm.

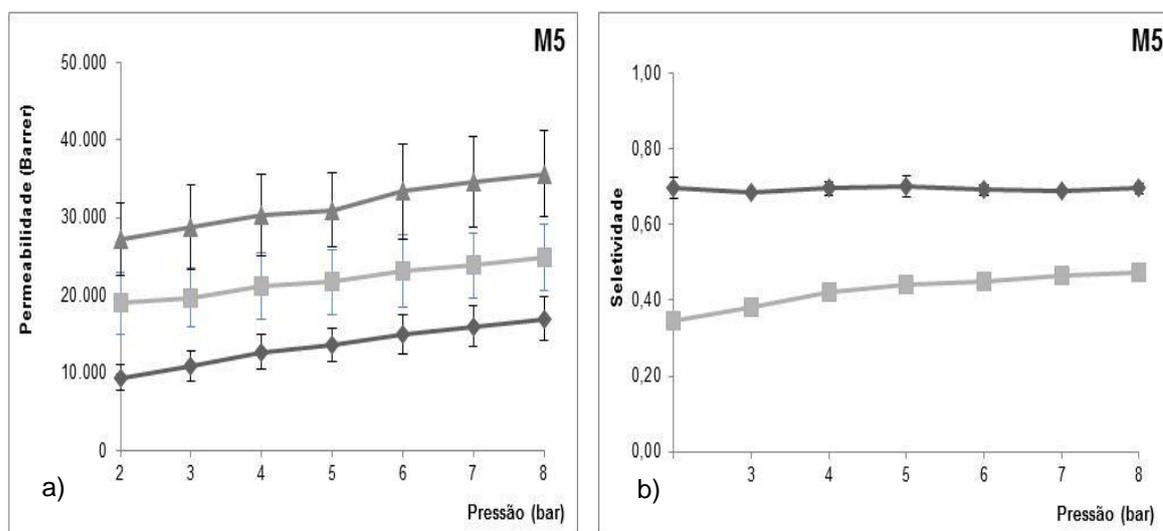


Figura 30 – Membrana M5: a) Permeabilidade aos gases CO₂ (◆), N₂ (■) e CH₄ (▲), em função da diferença de pressão. b) Seletividade aos pares N₂/CH₄ (◆) e CO₂/CH₄ (■), em função da diferença de pressão.

Para este estudo quanto menor o valor da seletividade melhor a separação dos gases, devido à opção por manter o CH₄ como denominador nos cálculos, pois é deste gás que se pretende separar o CO₂ e N₂.

A Tabela 22 apresenta valores de permeabilidade e seletividade a pressão de 2 bar, pressão testada para todas as membranas, e a espessura média da pele densa das membranas, observadas nas análises de MEV.

Tabela 22 – Valores de permeabilidade e seletividade em pressão de 2 bar e espessura das membranas M1, M2, M3, M4 e M5

| Membrana | Permeabilidade (P) (Barrer) | | | Seletividade (α) | | Espessura média da pele densa (μm) |
|----------|-----------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|---|
| | CO ₂ | N ₂ | CH ₄ | CO ₂ /CH ₄ | N ₂ /CH ₄ | |
| M1 | 74.963 | 99.508 | 139.311 | 0,54 | 0,71 | 0,09 ± 0,00 |
| M2 | 8.684 | 13.093 | 14.958 | 0,58 | 0,88 | 1,44 ± 0,42 |
| M3 | 6.603 | 12.877 | 18.065 | 0,37 | 0,71 | 0,93 ± 0,42 |
| M4 | 1.454.755 | 1.965.805 | 2.609.880 | 0,56 | 0,75 | 0,22 ± 0,00 |
| M5 | 9.385 | 19.062 | 27.248 | 0,34 | 0,70 | 8,15 ± 1,60 |

Observa-se que a membrana M1 e M4, com menores espessuras, 0,09 e 0,22 μm , respectivamente, apresentaram altos valores de permeabilidade, e as membranas M2, M3 e M5, com espessuras iguais a 1,44, 0,93 e 8,15 μm , respectivamente, apresentaram menores valores de permeabilidade. Para a seletividade, a membrana M5, com 8,15 μm de espessura, e a membrana M3, com 0,93 μm de espessura, apresentaram os melhores valores de separação dos gases CO₂/CH₄ e N₂/CH₄. Pode-se dizer então que a menor espessura da pele densa proporcionou maiores valores de permeabilidade, nas membranas M1 e M4, porém não interferiu na seletividade delas.

No entanto quando comparamos com a morfologia das membranas, notamos que as membranas com maiores comprimentos de *macrovoids* apresentaram maiores valores de permeabilidade, ou seja, as membranas M1 e M4, com *macrovoids* de ~ 10,8 e 9,75 μm de comprimento. Para as membranas M2, M3 e M5 as morfologias apresentaram *macrovoids*, porém menores ou inexistentes.

As membranas que apresentaram melhores valores de seletividade CO₂/CH₄ e N₂/CH₄, M3 e M5, apresentaram espessura da pele densa igual a 0,93 e 8,15 μm , respectivamente, morfologia esponjosa e com poucos ou sem *macrovoids* e maiores valores de cristalinidade, igual a 55,91 e 56,37%, respectivamente. Esta cristalinidade demonstra que o PVDF pode estar mais organizado nestas do que nas

outras membranas, permitindo uma maior seletividade aos gases. Estas duas membranas também apresentaram retenção do solvente DMF nos espaços livres da membrana, confirmados pelas análises de TGA e FTIR, que conforme Scholes *et al.* (2012) podem alterar as propriedades de permeação e aumentar a seletividade.

O princípio da separação de gases ocorre devido um gradiente de pressão como força motriz e em função da afinidade do gás com o material polimérico. Dessa forma observa-se que as membranas apresentaram a seguinte seletividade quanto aos gases testados: $\text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$, ou seja, o PVDF teve maior afinidade pelas moléculas de CH_4 e menor pelas de CO_2 . As análises de ângulo de contato confirmam esta afinidade, pois os testes realizados com *n*-hexano, utilizado por ser apolar como a molécula de CH_4 apresentaram $\theta = 0$, ou seja, total afinidade com o PVDF, não havendo repulsão eletrônica. Os testes realizados com H_2O formaram θ com $\sim 62^\circ$, evidenciando que houve repulsão entre os pares de elétrons não ligantes do oxigênio da água e os pares de elétrons não ligantes do flúor presentes na membrana. Sugere-se, portanto que estes mecanismos de repulsão também aconteceram quando a membrana foi testada com CO_2 .

A separação de gases por membranas porosas também pode ocorrer devido a diferença de tamanho das moléculas, sendo que moléculas menores difundem-se mais rapidamente e a seletividade, neste caso, é proporcional à razão das massas molares (MM) dos componentes (PEISINO, 2009; MULDER, 1996; NOBLE & STERN, 1995; SCOTT, 1995). Os gases utilizados neste trabalho possuem MM igual a: $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o gás CO_2 , $28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o gás N_2 e $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o gás CH_4 , portanto, relacionando a permeabilidade e seletividade com tamanho das moléculas (MM), percebe-se que são proporcionais, ou seja, o gás com a menor MM, o CH_4 , é o gás que melhor permeia pela membrana, seguido do N_2 e CO_2 . A proporção também foi confirmada para a seletividade, pois as membranas apresentaram maior afinidade ao gás CH_4 , com menor MM, seguida do gás N_2 e CO_2 .

CONCLUSÃO

As análises de FTIR apontaram que a fase cristalina *alfa*, do PVDF, foi predominante em todas as membranas e nas membranas M4 e M5, com adição de microcristais de celulose (MCC), foi possível observar as bandas da celulose nas membranas.

As análises de TGA mostraram que a preparação das membranas resultou em um aumento da resistência térmica quando comparado ao PVDF puro, e que a adição dos MCC nas membranas M4 e M5 não alteraram esta resistência.

Nas análises endotérmicas de DSC não foi evidenciada alteração na temperatura de fusão (T_f) das membranas, ou seja, não houve deslocamentos dos picos, quando comparadas com a T_f do PVDF puro. Nas curvas das membranas com adição de MCC (M4 e M5), foi evidenciado que os MCC não interferem na fusão do PVDF e a T_f do MCC nas membranas também não foram deslocadas quando comparadas a T_f do MCC puro. Quanto ao grau de cristalinidade (X_c) foi observado que não houve variação significativa, porém as membranas M3 e M5, ambas com 20% (m/m) de PVDF, sendo a M5 com adição de MCC, apresentaram maiores valores de X_c .

Na análise das curvas exotérmicas de DSC foi identificado que não houve deslocamento significativo de pico de cristalização entre as membranas, porém sim quando comparadas com o pico do PVDF puro, porém o tempo de cristalização aumentou com a adição de MCC.

Nos resultados de morfologia das membranas foi observado que todas apresentaram aparência esponjosa. As membranas M1 e M4 apresentaram formação de *macrovoids* com maiores comprimentos, quando comparados com as outras membranas e estas duas membranas também apresentaram menores espessuras da pele densa. Nas membranas M4 e M5 foi possível evidenciar a falta de interação entre os MCC e o PVDF.

Os resultados de ângulo de contato apontaram que as membranas são consideradas hidrofílicas, têm total afinidade com o solvente *n*-hexano e foi evidenciando que houve provável repulsão a H₂O e as membrana.

Quando avaliado o tamanho da molécula, relacionado à massa molar (MM), observou-se que o gás com menor MM, o gás CH₄, é o que melhor difunde-se pela

membrana, seguido do N_2 e CO_2 , sendo que o CO_2 possui maior MM entre os gases testados.

Os ensaios de permeabilidade aos gases CO_2 , N_2 e CH_4 apresentaram maiores valores para as membranas M1, com concentração de 10% (m/m) de PVDF, e M4, com concentração de 10% (m/m) de PVDF com adição de MCC, seguido para a membrana M5, com concentração de 20% (m/m) de PVDF com adição de MCC, depois para a M2, com concentração de 20% (m/m) de PVDF, e por último para a M3, com concentração de 17% (m/m) de PVDF, ou seja, $M4 > M1 > M5 > M2 > M3$.

As membranas apresentaram a seguinte seletividade quanto aos gases testados: $CH_4 > N_2 > CO_2$, sendo que a seletividade aos gases CO_2/CH_4 foi $M5 > M3 > M1 > M4 \sim M2$, e aos gases N_2/CH_4 foi $M5 = M3 = M1 > M4 \sim M2$.

Comparando a permeabilidade com seletividade, temos que as membranas com maiores valores de permeabilidade apresentaram menor valor de seletividade aos gases CO_2/CH_4 e N_2/CH_4 (M4 e M1), e as membranas com menores valores de permeabilidade (M5 e M3), e comparados com as membranas M4 e M1, apresentaram melhores valores de seletividade.

Pode-se dizer então que com maior concentração de PVDF (20% m/m) as membranas apresentaram maior seletividade aos gases testados, ou seja, maior afinidade com o gás CH_4 e maior repulsão aos gases N_2 e CO_2 . O uso de MCC interferiu na permeabilidade, permitindo maiores fluxos de permeado, porém não interferiu na seletividade das membranas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a superfície das membranas quanto às ligações C-F;
- Investigar a afinidade e repulsão entre os átomos de F, do PVDF, com os gases CO₂, N₂ e CH₄;
- Estudar a resistência mecânica das membranas com e sem adição de MCC;
- Avaliar a morfologia das membranas com diferentes temperaturas de banho de imersão e aumentar o tempo do banho para total evaporação do solvente;
- Medir o tamanho dos poros nas membranas;
- Identificar mudanças de morfologia se as membranas de PVDF forem imersas em banho de não solvente de outra natureza (álcool, cetona, outros).

REFERÊNCIAS

ALVES, T.L. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 2006.

ATKINS, P. W., JONES, L. L. **Princípios de química**. ARTMED EDITORA S.A. Porto Alegre-RS. ISBN: 0-7167-3596-2. 2001.

BENZ, M., EULER, W.B. Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 1093-1100, 2003.

BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G. Membrane gas separation: A review/state of the art. **Ind. Chem. Res.**, v. 48, p. 4638-4663, 2009.

BRASIL. **Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT)**. Segundo Inventário Brasileiro de Emissões e remoções Antrópicas de gases de Efeito Estufa. Relatório de Referência. Emissões Fugitivas de Gases de Efeito Estufa na Indústria de Petróleo e Gás Natural. Elaborado por Petrobrás. Setor Energia. 2010.

CAPITÃO, R.C., GREGORIO Jr., R. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). **Journal of Material Science**, v. 35 (2), p. 299-306, 2000.

CIOLACU, D., CIOLACU, F., POPA, V. Amorphous cellulose – Structure and characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, p. 13-21, 2011.

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

CONG, H., RADOSZ, M., TOWLER, B.F., SHEN, Y. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation – review. **Separation and Purification Technology**, v. 55, p. 281-291, 2007.

DONG, H., STRAWHECKER, K. E., SNYDER, J. F., ORLICKI, J. A., REINER, R. S. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2488-2495, 2012.

FREIRE, E. **Estudo de misturas de poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2007.

FURMIDGE, C. G. L. J. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of Colloid Science**, v. 17, p. 309-324, 1962.

GREGORIO Jr., R. Determination of the α , β and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. Wiley Periodicals, Inc. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3272-3279, 2006.

GUNEY, H. Y. Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly(vinylidene fluoride)) at temperatures between -20 and 100°C and at 2 MHz ultrasonic frequency. **Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 2862-2873, 2005.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.

HE, L., SUN, J., WANG, X., YAO, L., LI, J., SONG, R. HAO, Y., HE, Y., HUANG, W. Enhancement of β -crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in the presence of hyperbranched copolymer wrapped multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 122-128, 2011.

IEA. **International Energy Agency**. Solutions for the 21st Century. Zero Emissions Technologies for Fossil Fuels. Technology Status Report. 2002.

IPCC. **Synthesis Report**. In: Climate Change 2007: An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Group contributions to the fourth assessment report. 2007.

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

JOSÉ, N.M. **Preparação e caracterização de membranas à base de material híbrido organo-inorgânico e avaliação da permeabilidade a gases**. Tese (Doutorado no Instituto de Química). Universidade Estadual de Campinas. 2001.

KHALIL, H.P.S.A; BHAT, A.H.; YUSRA, I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymer**, v. 87, p. 963-979, 2012.

KONG, Y., DU, H., YANG, J., SHI, D., WANG, Y., ZHANG, Y., XIN, W. Study on polyimide/TiO₂ nanocomposite membranes for gas separation. **Desalination**, v. 146, p. 49-55, 2002.

LATOURE, M. Infra-red analysis of poly(vinylidene fluoride) thermoelectrets. **Polymer**, v. 18, p. 278-280, 1977.

LEE, S. Y. Existing and anticipated technology strategies for reducing greenhouse gas emissions in Korea's petrochemical and steel industries. **Journal of Cleaner Production**, v. x, p. 1-10, 2011.

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

LOEB, S., SOURIRAJAN S. Seawater demineralization by means of a semipermeable membrane. **UCLA Department of Engineering report**, v. 60, p. 60, 1960.

LOKHANDWALA, K.A.; PINNAU, I.; HE, Z.; AMO, K.D.; DACOSTA, A.R. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment. **Journal of Membrane Science**, v. 346, p. 270-279, 2010.

LOVINGER, A. J. Poly(vinylidene fluoride). In: BASSET, D. C. (Ed.) Development in Crystalline Polymers. London: **Applied Science Publishers**, 1982.

MANSOURIZADEH, A., ISMAIL, A.F. Preparation and characterization of porous PVDF hollow fiber membranes for CO₂ absorption: Effect of different non-solvent additives in the polymer dope. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 640-648, 2011.

MANSOURIZADEH, A., ISMAIL, A.F [2]. A developed asymmetric PVDF hollow fiber membrane structure for CO₂ absorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 374-380, 2011.

MAO, Z., JIE, X., JIE, X., CAO, Y., WANG, L., LI, M., YUAN, Q. Preparation of dual-layer cellulose/polysulfone hollow fiber membrane and its performance for isopropanol dehydration and CO₂ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 77, p. 179-184, 2011.

MOHAMMADI, B., YOUSEFI, A. A., BELLAH, S. M. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. **Polymer Testing**, v. 26, p. 42-50, 2007.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2.ed. Dordrecht, NL: Klumer Academic Publisher. ISBN: 0-7923-4248-8. 1996.

NISHINO, T.; MEGURO, M.; NAKAMAE, K.; MATSUSHIA, M.; UEDA, Y. The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment. **Langmuir**, v. 15, p. 4321-4323, 1999.

NOBLE, R.D., STERN, S.A. **Membrane separations technology – Principles and applications**. 1.ed. Elsevier Science B.V. Amsterdam. ISBN: 0-444-81633-X. 1995.

PEISINO, A.L. **Membranas anisotrópicas densas para remoção de CO₂ e H₂S do gás natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.

PENG, Q., CONG, P., LIU, X., LIU, T., HUANG, S., LI, T. The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties. **Wear**, v. 266, p. 713-720, 2009.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. Noyes Publications, California. ISBN: 0-8155-1205-8. 1990.

RAHIMPOUR, A., JAHANSHAHI, M., MOLLAHOSSEINI, A., RAJAEIAN, B. Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nano-composite PVDF/SPES membranes. **Desalination**, v. 285, p. 31-38, 2012.

RAJABZADEH, S., MARUYAMA, T., OHMUKAI, Y., SOTANI, T., MATSUYAMA, H. Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method. **Separation and Purification Technology**. Vol 66, p. 76-83, 2009.

RAVANCHI, M.T., KAGHAZCHI, T., KARGARI, A. Application of membrane separation process in petrochemical industry - a review. **Desalination**, v. 235, p. 199-244, 2009.

REVISTA PETROBRAS. **Pelo Ar Mais Puro**. Revista Petrobras, v. 139, 2008.

REVISTA PETROBRAS. **Eficiência Energética**. Revista Petrobras, v. 55, 2009.

RUTHVEN, D.M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K.S. **Pressure Swing Adsorption**. VCH: New York, cap.1, 1994.

SADEGHI, M., SEMSARZADEH, M.A., BARIKANI, M., GHALEI, B. 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.

SAKAGUCHI, M.; OHURA, T.; IWATA, T.; ENOMOTO-ROGERS, Y. Nano cellulose particles covered with block copolymer of cellulose and methyl methacrylate produced by solid mechano chemical polymerization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 257-263, 2012.

SALIMI, A., YOUSEFI, A. A. FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. **Polymer testing**, v. 22, p. 699-704, 2003.

SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J.Y.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, v. 45, p. 4149-4157, 2004.

SANTOS, T. **Preparação e caracterização de membranas compósitas polisulfona/material celulósico como barreira seletiva**. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2011.

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

SILVA, R. L. **Influência do substrato e do solvente na cristalização do Poli(fluoreto de vinilideno)**. Dissertação (Instituto de Macromoléculas). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.

SILVA, D.J.; D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 07, p. 34-52, 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, p. 728-765, 2010.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. 1.ed. Elsevier Science Publishers Ltda. ISBN: 1-85617-233-3. 1995.

SMOLDERS, C.A., REUVERS, A.J., BOOM, R.M., WIENK, I.M. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**, v. 73, p. 259-275, 1992.

SOLVAY. Technical bulletin. Version 2.0. Solution processing guide for polymer membranes. **Solvay Advanced Polymers**, LLC. D122008 / V122010. 2011.

SONG, X., CHEN, F., LIU, F. Preparation and characterization of alkyl ketene dimer (AKD) modified cellulose composite membrane. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 417-421, 2012.

SRIDHAR, S., SMITHA, B., AMINABHAVI, T. M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes – A review. **Separation & Purification Reviews**, v. 36, p. 113-174, 2007.

THURMER, M.B. **Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração**. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul. 2010.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C. characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YEOW, M. L., LIU, Y. T., LI, K. Morphological study of Poly(vinylidene fluoride) Asymmetric Membranes: Effects of the Solvent, Additive, and Dope Temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 1782-1789, 2004.

WANG, X., ZHANG, L., SUN, D., AN, Q., CHEN, H. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method. **Desalination**, v. 236, p. 170-178, 2009.

ZEMAN, L., FRASER, T. Formation of air-cast cellulose acetate membranes. Part I. Study of macrovoid formation. **Journal of Membrane Science**, v. 84, p. 93-106, 1993.

ZHANG, C., REN, Z., YIN, Z., JIANG, L., FANG, S. Experimental FTIR and simulation studies on H-bonds of model polyurethane in solutions. I: In dimethylformamide (DMF). **Spectrochimica Acta- Part A**, v.81, p. 598-603, 2011.