

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS DE IMIDAZÓLIO (ZIFs) NO
DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA
SEPARAÇÃO DE GASES**

Daniel Eiras

São Carlos
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS DE IMIDAZÓLIO (ZIFs) NO
DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA
SEPARAÇÃO DE GASES

Daniel Eiras

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

E35ae

Eiras, Daniel.

Aplicação de estruturas zeolíticas de imidazólio (ZIFs) no desenvolvimento de membranas de matriz mista para separação de gases / Daniel Eiras. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

118 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Polímeros. 2. Membranas de separação. 3. Peneiras moleculares. 4. Permeação de gases. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Carla.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar, Bacharel em Engenharia Química pela USP.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
DANIEL EIRAS
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 13 DE DEZEMBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



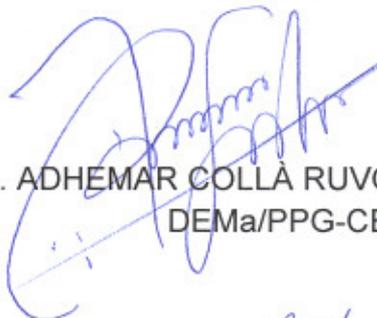
Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
ORIENTADOR
DEMa/PPG-CEM/UFSCar



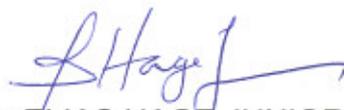
Prof. Dr. ALBERTO CLAUDIO HABERT
COPPE/UFRJ



Prof. Dr. DARIO WINDMOLLER
DQ/UFMG



Prof. Dr. ADHEMAR COLLA RUVOLO FILHO
DEMa/PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. ELIAS HAGE JUNIOR
DEMa/PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo financiamento deste projeto.

A Sabic Innovative Plastics Campinas por fornecer o polímero utilizado neste trabalho.

Ao meu orientador, professor Luiz Antonio Pessan, pela amizade, apoio, orientação e por todas as oportunidades que me ofereceu nestes últimos anos.

Ao Dr. Willian John Koros (Dr. Koros) por me receber em seu laboratório e me dar a oportunidade de viver experiências inesquecíveis em seu grupo de pesquisa.

Ao Dr. Justin R. Jonhson (Dr. JR Johnson) pela amizade e suporte durante o período em que estive em Atlanta.

Aos profissionais no Departamento de Engenharia de Materiais em especial os funcionários do PPG-CEM-UFSCar e a Malú.

Aos técnicos do laboratório de polímeros do DEMa pelo suporte nos equipamentos e pela amizade.

A banca examinadora pela participação e contribuição dadas a este trabalho.

A minha esposa, Carla, por viver todas as experiências que acompanharam o desenvolvimento deste trabalho e estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais por todo o suporte e amizade durante todos estes anos.

Aos colegas de grupo, em especial Caio, Ana e Paulo pela amizade.

Ao amigo Francisco Picon, técnico do Departamento de Física da UFSCar pelo apoio e suporte nos projetos de construção realizados em paralelo a este projeto de pesquisa.

RESUMO

Foram desenvolvidas, neste trabalho, membranas de matriz mista baseadas em um polímero vítreo e uma zeólita com caráter orgânico (ZIF-8), com objetivo de avaliar se o caráter orgânico da ZIF-8 favoreceria a sua incorporação a matriz polimérica devido à compatibilidade entre as duas fases, além da eficiência desta zeólita em melhorar a seletividade do polímero a dois pares de gases, CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 . As partículas de ZIF-8 foram incorporadas ao polímero através de mistura em solução com auxílio de um aparelho de ultrassom. As membranas foram preparadas através da evaporação do solvente em atmosfera controlada. Os resultados mostraram um aumento significativo na seletividade ideal nas membranas de matriz mista quando comparadas com as membranas do polímero puro principalmente para o par CO_2/N_2 . Foram obtidos aumentos de até 17% na seletividade ideal com a incorporação de 30% m/m de ZIF-8 na poliéterimida. Este aumento foi acompanhado por um aumento significativo na permeabilidade das membranas. Além disso, o trabalho mostra a influência da presença de solvente residual nas propriedades de transporte das membranas desenvolvidas. Por fim foram obtidos fortes indícios experimentais da ocorrência de compressibilidade na estrutura da ZIF-8. Pode-se concluir através dos resultados que a incorporação das ZIFs e a preparação de membranas são facilitadas, quando comparadas à utilização de zeólitas inorgânicas, pelo seu caráter orgânico que melhora a compatibilidade entre as fases e que a utilização destes materiais pode ser considerada uma alternativa promissora no desenvolvimento de membranas para separação de gases.

**APPLICATION OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS FOR THE
DEVELOPMENT OF MIXED MATRIX MEMBRANES FOR GAS
SEPARATION**

ABSTRACT

Mixed matrix membranes based on a glassy polymer and a zeolite with organic character were developed, in order to evaluate whether the organic character of the ZIF-8 would favor its incorporation in the polymer matrix as a result of better compatibility between the phases and also the efficiency of this zeolite of improving the ideal selectivity of the polymer for two gas pairs, CO₂/CH₄ and CO₂/N₂. ZIF-8 particles were incorporated to the polymer matrix by solution mixing with an ultrasound. The membranes were prepared by solution casting, followed by solvent evaporation under a controlled atmosphere in a glove bag. Results showed a significantly improvement in CO₂/N₂ ideal selectivity with the incorporation of ZIF-8 when compared to the ideal selectivity of the membrane. A 17% increase in the ideal CO₂/N₂ selectivity was obtained with the incorporation of 30%wt of ZIF-8. The result was accompanied by a significantly increase in the membrane permeability. It is also presented the influence of residual solvent in the properties of the membranes. Finally strong experimental evidences of ZIF-8 compressibility were obtained. It can be concluded based on the results that the organic character of ZIF-8 favors its incorporation in the polymer matrix when compared to the inorganic zeolites and that zeolitic imidazolate framework can be considered a promising technology for the development of mixed matrix membranes for gas separation.

PUBLICAÇÕES

LABRECHE Y., JOHNSON J.R., LIVELY R.P., THOMPSON J. A., EIRAS D., SHOLL D.S., KOROS W.J. Permselectivities of ZIF-8 in Different Polymer Matrices and in ZIF-8/Ultem® Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes for Gas Separations. In: North American Membrane Society. New Orleans-LA-USA. Junho, 2012.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA:	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
ÍNDICE DE ASSUNTOS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Conceitos Fundamentais.....	3
2.1.1 Transição vítrea, volume livre e mobilidade molecular em polímeros	3
2.1.2 Propriedades de Transporte em Polímeros	6
2.1.2.1 Permeação	6
2.1.2.2 Sorção	7
2.1.2.3 Difusão	8
2.1.2.4 Seletividade	10
2.1.3 Estrutura e Propriedades de Transporte em Zeólitas	11
2.1.3.1 Estrutura das Zeólitas.....	11
2.1.3.2 Difusão	13
2.1.3.3 Sorção	15
2.1.4 Separação de Gases	16
2.1.4.1 Tecnologias de Separação	16
2.1.4.2 Processos de separação por membranas	18
2.1.4.3 Trade-off e a “Upperbound line” equacionados por Robeson... 21	21
2.2 Conceitos Específicos	27
2.2.1 Propriedades das MOFs e ZIFs	27
2.2.1.1 MOFs.....	27
2.2.1.2 ZIFs	29

2.2.2	Membranas de Matrix Mista.....	31
2.2.2.1	Introdução.....	31
2.2.2.2	Efeitos interfaciais em membranas de matriz mista.....	35
2.2.2.3	Influência da mobilidade molecular e da compatibilidade do polímero com a carga na formação dos efeitos interfaciais.	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS:	51
3.1	Materiais.....	51
3.2	Solventes.....	52
3.3	Gases	52
3.4	Preparação das Membranas	52
3.5	Tratamento térmico das membranas.....	53
3.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
3.7	Difração de Raios-X	54
3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
3.9	Ensaio de Permeação	54
3.10	Ensaio de Sorção	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Caracterização Preliminar da ZIF-8.....	59
4.2	Caracterização das Membranas de Matrix Mista.....	62
4.2.1	Caracterização Morfológica das membranas.....	62
4.2.2	Determinação da Temperatura de Transição vítrea das membranas.....	66
4.2.3	Caracterização das Propriedades de Transporte a Gases das Membranas.....	68
4.2.3.1	Sorção	68
4.2.3.2	Permeação	72
4.2.3.3	Difusão	81
4.2.4	Determinação das propriedades da ZIF-8.....	82
4.2.5	Influência de solvente residual nas propriedades de transporte e separação das membranas.....	84
5	CONCLUSÃO	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXO A: EQUACIONAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA ZIF-8 A PARTIR DAS PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Figura representando a mudança na inclinação da curva de volume específico em função da temperatura em temperaturas abaixo da T_g do polímero.	4
Figura 2.2: Ilustração do mecanismo de ocorrência de um salto difusional. ...	8
Figura 2.3: Estrutura das Zeólitas mais utilizadas no desenvolvimento de membranas para separação de gases (a) Estrutura Linde do tipo A e (b) Estrutura Chabazita.	12
Figura 2.4: Esquema representando um processo de separação de hidrocarbonetos.	17
Figura 2.5: Esquema representando um processo de processamento de gás natural através de torres de absorção.....	18
Figura 2.6: Princípio de separação de polímeros vítreos e borrachosos.....	19
Figura 2.7: Fotografia de um módulo de membranas utilizado para a remoção de CO_2 em fluxos de gás natural.....	20
Figura 2.8: Acima: Diagrama de bloco de um processo de membrana para separação de hidrocarbonetos; Abaixo: Foto do módulo de membranas representado pelo diagrama de blocos.	20
Figura 2.9: Relação entre o coeficiente angular do trade-off em função da diferença de diâmetro cinético entre os gases	23
Figura 2.10: Trade-off de Robeson para os pares de gases estudados neste trabalho. (a) CO_2/N_2 e (b) CO_2/CH_4	26
Figura 2.11: Estrutura da MOF-5 ilustrando a presença de aglomerados no lugar de íons nos vértices da estrutura. Esferas representam: Azuis Zn, verdes O, cinza C. Tetraedro de ZnO_4 representado em azul.	28
Figura 2.12: Principais grupos imidazólicos utilizados no desenvolvimento de ZIFs.....	29
Figura 2.13: Estrutura de algumas ZIFs já sintetizadas.	30
Figura 2.14: Gráfico mostrando a relação entre a permeabilidade de uma MMM de PEI em função da permeabilidade de uma zeólita.	33

Figura 2.15: Microscopia mostrando a zeólita 4A dispersa em Udel formando a morfologia sieve-in-cage.	35
Figura 2.16: Ilustração mostrando a formação da camada de polímero ao redor da partícula. A camada I ₁ pode representar também o vazio formado na morfologia sieve-in-cage.	37
Figura 2.17: Esquema mostrando a diferença entre a estrutura sieve-in-cage em membranas em que a zeólita é incorporada pura (Caso 1) e quando esta é compatibilizada com agentes de compatibilização de cadeia longa (Caso 2).	38
Figura 2.18: Gráfico mostrando a variação na seletividade CO ₂ /N ₂ em função da distância entre o polímero e a carga (diâmetro do defeito na interface)..	39
Figura 2.19: Ilustração do processo de formação da matriz rigidificada ao redor de partículas inorgânicas em membranas de matriz mista.	42
Figura 2.20: Figura ilustrando o processo de formação de tensões e rompimento da interface polímero-partícula em membranas de matriz mista.	45
Figura 3.1: Estrutura da ZIF-8 (esquerda) e ampliação de um poro (direita).	51
Figura 3.2: Estrutura da Poliéterimida.	52
Figura 4.1: Morfologia das partículas de ZIF-8.	59
Figura 4.2: Difratoograma de Raios-X da ZIF-8.	60
Figura 4.3: Curvas de Sorção da ZIF-8.	61
Figura 4.4: Micrografias mostrando a morfologia das membranas de matriz mista desenvolvidas neste trabalho. (a) e (c) UZ10; (b) e (d) UZ30.	66
Figura 4.5: Comparação entre os valores de sorção previstos pela regra da das amostras contendo 30% <i>m/m</i> de ZIF-8 aditividade e os valores experimentais obtidos neste trabalho. (—) Equação 28 (■) Dados experimentais.	70
Figura 4.6: Curvas de sorção de N ₂ , CH ₄ e CO ₂ na poliéterimida e na amostra contendo 30% <i>p</i> de ZIF-8.	71

Figura 4.7: Relação entre a permeabilidade das membranas em função da fração volumétrica de ZIF-8. Superior esquerda: N ₂ ; Superior direita: CH ₄ e Inferior: CO ₂	73
Figura 4.8: Comparação dos valores experimentais obtidos neste trabalho com as curvas do “trade-off” de Robeson.	75
Figura 4.9: Gráfico relacionando o modelo de Kelly-Bueche com a Tg da poliéterimida obtida através de DSC.	86
Figura 4.10: Isotermas de sorção das amostras contendo solvente residual.	89
Figura 4.11: Coeficiente de difusão em função da fração volumétrica de ZIF-8.	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Dados de Energia de Ativação e Entropia do processo de separação O ₂ /N ₂ em diferentes tipos de membranas.	15
Tabela 2.2: Diâmetro cinético dos gases mais estudados em pesquisas com membranas poliméricas	19
Tabela 2.3: Valores dos parâmetros que definem a “upperbound line”.....	22
Tabela 4.1: Resultados de DSC mostrando os valores de T _g das membranas estudadas neste trabalho.....	67
Tabela 4.2: Valores de k _d , C _H e b obtidos através do ajuste dos dados de sorção ao modelo de sorção em modo-duplo	69
Tabela 4.3: Permeabilidade das membranas estudadas neste trabalho.....	72
Tabela 4.4: Resultados obtidos através do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Maxwell	79
Tabela 4.5: Coeficiente de Difusão das membranas desenvolvidas neste trabalho.	81
Tabela 4.6: Propriedades da ZIF-8 obtidas através do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Maxwell.	83
Tabela 4.7: Temperatura de transição vítrea das membranas contendo solvente residual.	85
Tabela 4.8: Permeabilidade das membranas contendo solvente residual. ..	87
Tabela 4.9: Coeficiente de difusão das amostras contendo solvente residual	90
Tabela 4.10: Propriedades da ZIF-8 calculadas através dos dados de permeação obtidos para as membranas contendo solvente residual.	92

1 Introdução

Membranas poliméricas têm sido aplicadas, de forma crescente e cada vez mais eficiente, em processos de separação de gases e por isso atraem forte interesse na comunidade científica. Membranas podem ser aplicadas em diversos processos de separação substituindo tecnologias existentes ou trabalhando em paralelo com estas tecnologias. Enquanto processo, a tecnologia de membranas envolve um baixo consumo de energia, simplicidade do processo e natureza ambientalmente correta se comparada a outras tecnologias como a destilação criogênica e processos de absorção. Por outro lado, a obtenção de gases de alta pureza em grandes quantidades ainda é um desafio para processos que envolvem membranas poliméricas. Este desafio reside principalmente na relação entre a seletividade e a permeabilidade em polímeros. Nesta relação denominada “trade-off” a seletividade do polímero diminui a medida que a permeabilidade do mesmo aumenta, ou vice-versa. Dentre diversas alternativas para o desenvolvimento de membranas com melhores propriedades de transporte e separação o desenvolvimento de membranas de matriz mista pode ser considerado, ao menos na teoria, a estratégia mais promissora, atualmente.

Membrana de matriz mista é o nome dado a membranas desenvolvidas a partir de um compósito formado por um polímero e uma carga. Estas membranas apresentam uma combinação entre as excelentes propriedades de transporte e separação das peneiras moleculares com a facilidade de processamento e as propriedades mecânicas de polímeros. Modelos teóricos indicam que estes materiais devem ter propriedades muito superiores àquelas das membranas poliméricas com matriz não modificada, o que em muitos casos não é obtido na prática devido a problemas associados à baixa compatibilidade entre a fase dispersa e a matriz.

O desenvolvimento recente das “ZIFs” (estrutura zeolítica de imidazólios) possibilitou o desenvolvimento de membranas de matriz mista de forma menos complexa, sem a necessidade de compatibilização ou a utilização de protocolos especiais de preparação das

membranas. As ZIFs são estruturas compostas de aglomerados inorgânicos interligados por imidazólios de forma que sua estrutura cristalina é similar à estrutura de muitas zeólitas inorgânicas. A presença dos imidazólios faz com que as ZIFs sejam compatíveis com materiais poliméricos, o que facilita sua incorporação em polímeros para a formação de membranas de matriz mista.

Tendo em vista o potencial das membranas de matriz mista na separação de gases e o grande interesse científico que o desenvolvimento das ZIFs tem gerado, este trabalho tem por objetivo principal o desenvolvimento de compósitos de poliéterimida (Ultem 1000) e ZIF-8 para aplicação em membranas para separação de gases.

Os objetivos complementares do trabalho são:

- Avaliar a influência da incorporação das partículas de ZIF-8 na Tg da poliéterimida.
- Verificar a ocorrência ou não de efeitos não ideais nas membranas desenvolvidas.
- Obter as isotermas de sorção e conseqüentemente o coeficiente de difusão das membranas desenvolvidas.
- Desenvolver ou utilizar modelos matemáticos para a determinação das propriedades da ZIF-8.
- Avaliar a capacidade de separação das membranas e da ZIF-8 através da comparação dos resultados obtidos com o modelo proposto por Robeson (trade-off).
- Determinar o efeito da presença de solvente nas propriedades de transporte e na capacidade de separação das membranas.

2 Revisão da Literatura

2.1 Conceitos Fundamentais

2.1.1 Transição vítrea, volume livre e mobilidade molecular em polímeros

A transição vítrea envolve o início de arranjos conformacionais de longo alcance, isto é, o início da reptação. Por ser uma transição de segunda ordem, ou pseudo-segunda ordem, leva a descontinuidade na capacidade calorífica e no coeficiente de expansão térmica, enquanto a fusão, que é uma transição de primeira ordem apresenta descontinuidade na entalpia e no volume.

Quando aquecidos acima de uma determinada temperatura os polímeros tendem a amolecer como uma consequência de arranjos conformacionais de longo alcance. Esta temperatura é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo da T_g as moléculas do polímero têm sua mobilidade restringida e o polímero se torna rígido e frágil.

A redução da mobilidade das moléculas do polímero influencia a conformação e o empacotamento das suas cadeias levando a formação de volume livre em excesso que tem grande influencia em praticamente todas as propriedades dos polímeros incluindo as propriedades de transporte a gases. A Figura 2.1 mostra o comportamento do volume específico do polímero em função da temperatura e ilustra a formação do volume livre em excesso do polímero. [1][2][3]

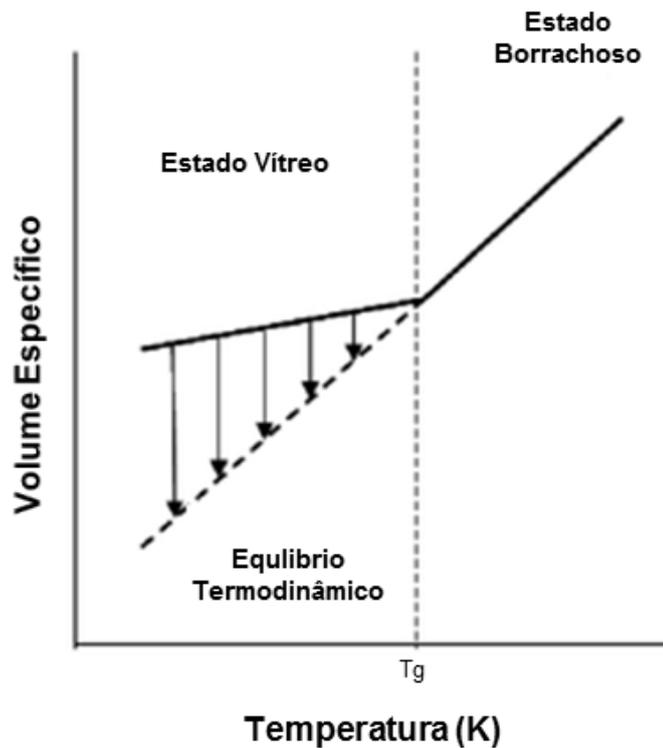


Figura 2.1: Figura representando a mudança na inclinação da curva de volume específico em função da temperatura em temperaturas abaixo da T_g do polímero.

Como mostrado na Figura 2.1 durante a transição vítrea ocorre uma descontinuidade na curva de volume específico em função da temperatura. Devido a essa descontinuidade o volume específico do polímero no estado vítreo diminui com a redução da temperatura seguindo a curva representada pela linha cheia. Caso o polímero não apresentasse a transição vítrea ou o processo de resfriamento fosse suficientemente lento a variação do volume específico em função da temperatura seguiria o comportamento representado pela linha tracejada. Em cada temperatura no estado vítreo a diferença entre o volume específico representado pela linha cheia (volume específico real) e o valor representado pela linha tracejada (volume específico teórico) é chamado de volume livre em excesso e representado pela fração de volume livre (FFV).

O comportamento descrito acima está relacionado com o processo de relaxação das moléculas do polímero no estado vítreo. Abaixo da T_g o

processo de relaxação se torna restrito o que dificulta o empacotamento das moléculas do polímero e leva a formação do volume livre em excesso. Em termos da cinética do processo de relaxação pode-se deduzir que se o processo de resfriamento do polímero for suficientemente lento, se aproximando da velocidade de relaxação dos seguimentos de cadeia, o volume específico deve se comportar de acordo com a linha tracejada e o polímero vai se manter em equilíbrio termodinâmico. Considera-se que o polímero no estado vítreo encontra-se fora do seu equilíbrio termodinâmico, pois dado tempo suficiente ao material ocorre a relaxação dos seguimentos de cadeia e o volume livre em excesso é lentamente reduzido até atingir o equilíbrio termodinâmico.

A fração de volume livre tem grande influência nas propriedades de transporte a gases em polímeros. A Teoria do Volume Livre relaciona o coeficiente de difusão de um gás em um polímero à fração de volume livre do mesmo (Equação 2.1).

$$D_A = A_d \exp \left[\frac{-B_d}{FFV} \right] \quad (2.1)$$

Onde:

D_A é o coeficiente de difusão do polímero.

FFV é a fração de volume livre.

Considerando que a influencia da FFV no coeficiente de difusão é maior que a sua influência na solubilidade do gás no polímero, pode-se relacionar a permeabilidade de um gás no polímero com a fração de volume livre (Equação 2.2).

$$P_A = A_d \exp \left[\frac{-B_d}{FFV} \right] \quad (2.2)$$

De fato já foi mostrado na literatura que existe uma diferença considerável na solubilidade de diferentes gases em polímeros com

diferentes frações de volume livre, o que torna a Equação 2.2 um tanto imprecisa.

De qualquer maneira a influência da fração de volume livre em na permeabilidade de polímeros é indiscutível. Como será discutido posteriormente neste trabalho, a fração de volume livre em polímeros é um dos parâmetros considerados essenciais no desenvolvimento de membranas para separação de gases devido a sua influência na produtividade do processo de separação.

2.1.2 Propriedades de Transporte em Polímeros

2.1.2.1 Permeação

A permeabilidade é definida pelo fluxo normalizado pela espessura e diferença de pressão parcial do penetrante através da membrana (Equação 2.3)[4][5][6][7].

$$P = \frac{q \cdot l}{\Delta P} \quad (2.3)$$

Onde:

q é o fluxo do penetrante através da membrana em cm^3/s .

l é a espessura da membrana em cm .

ΔP é a diferença de pressão através da membrana em cmHg .

A unidade da permeabilidade utilizando as unidades mostradas acima é $\frac{\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$ que se transforma em Barrer pela multiplicação por 1×10^{10} .

A permeabilidade é uma função do coeficiente de difusão (D) e do coeficiente de sorção (S), sendo o primeiro um fator cinético e o segundo um fator termodinâmico [7][8][9].

$$P_A = D_A S_A \quad (2.4)$$

2.1.2.2 Sorção

O coeficiente de sorção de gases em polímeros é definido pela relação entre a concentração de gás sorvido no equilíbrio e a pressão de gás aplicada sobre o polímero:

$$S = \frac{C}{p} \quad (2.5)$$

Onde:

C é a concentração de gás sorvida no equilíbrio em $\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^3$.

p é a pressão de gás aplicada sobre a membrana em atm.

A coeficiente de solubilidade assume assim a unidade de $\text{cm}^3_{\text{CNTP}}/\text{cm}^3_{\text{(polímero)}}$, podendo também assumir outras unidades dependendo das unidades da concentração sorvida no equilíbrio.

A concentração de gás sorvida no equilíbrio em polímeros é bem representada pelo modelo de sorção em modo duplo:

$$C = k_p \cdot p + \frac{C'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.6)$$

Onde:

k_p é a constante de Henry em $\text{cm}^3_{\text{CNTP}}/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$

p é a pressão em atm.

C'_H é a constante de Langmuir em $\text{cm}^3_{\text{CNTP}}/\text{cm}^3$

b é a afinidade entre o gás e o polímero.

O modelo de sorção em modo duplo assume duas populações de vazios na matriz polimérica onde o gás pode ser sorvido. A primeira definida pela lei de Henry representa vazios transientes formados e destruídos por flutuações de temperatura da membrana. Já a segunda definida pelo modelo

de Langmuir representa o volume livre do polímero, relativo a vazios permanentes em excesso.

Através de ensaios de permeação e sorção determina-se respectivamente a permeabilidade (P_A) e a solubilidade (S_A) do penetrante na membrana, e através da Equação 2.4 determina-se o coeficiente de difusão (D_A).

2.1.2.3 Difusão

O processo de difusão em polímeros se dá através de saltos difusionais que permitem a movimentação do gás através do polímero. Os saltos difusionais ocorrem quando um espaço transiente suficientemente grande é aberto permitindo a passagem do gás. A Figura 2.2 ilustra o mecanismo de ocorrência de um salto difusional em um polímero.

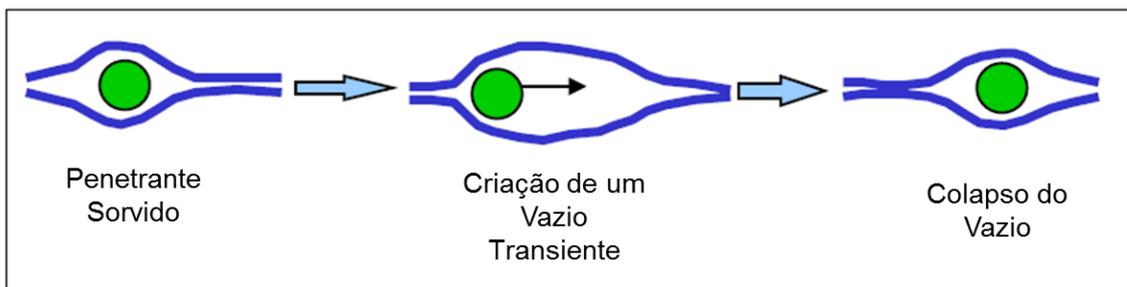


Figura 2.2: Ilustração do mecanismo de ocorrência de um salto difusional.

Dessa forma o processo de difusão de um gás através de uma membrana polimérica é uma função da energia de ativação necessária para a ocorrência de um salto difusional podendo ser definido através de uma relação de Arrhenius [10].

$$D_A = D_{O_A} \exp\left(-\frac{E_{D_A}}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Onde:

D_A é o coeficiente de difusão.

D_{OA} é um fator pré-exponencial.

E_{DA} é a energia de ativação para difusão.

R é a constante universal dos gases perfeitos.

T é a temperatura absoluta.

Barrer e Van Amerongen observaram uma relação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação que depende da estrutura do polímero [11][12].

$$\ln D_{OA} = a \frac{E_{DA}}{RT} - b \quad (2.8)$$

Onde:

a é um fator independente do gás e do polímero[13].

b assume diferentes valores dependendo da estrutura do polímero sendo igual a 9,2 e 11.5 cm^2/s para polímeros borrachosos e vítreos, respectivamente [14].

Brandt relacionou a energia de ativação ao diâmetro da molécula do gás e às características do polímero [15].

$$E_{DA} = cd_A^2 - f \quad (2.9)$$

Em que:

d_A é o diâmetro cinético do gás.

c é uma função da flexibilidade da cadeia polimérica. Valores estimados por Van Krevelen para c incluem 250 cal/mol.Å para o

poli(dimetilsiloxano) (flexível) e 1100cal/mol.Å para o poli(cloreto de vinila) (rígido) [14].

f assume o valor de 0 cal/mol para polímeros borrachosos e vítreos de baixa performance e aproximadamente 14000 cal/mol para polímeros vítreos de alta performance.

A razão $\sqrt{c/f}$ é uma medida aproximada da distância entre as cadeias do polímero.

2.1.2.4 Seletividade

A seletividade ideal é definida pela razão entre as permeabilidades dos gases puros estudados.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.10)$$

Em que:

A e B representam o gás mais permeável e o gás menos permeável respectivamente.

Substituindo a Equação 2.4 na equação acima se obtêm a relação entre a seletividade ideal e os coeficientes de difusão dos gases e as suas solubilidades no polímero.

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.11)$$

Assim a seletividade em polímeros é uma função de sua capacidade de separar pares de gases através do processo de difusão e também através do processo de sorção. Membranas poliméricas têm como característica a separação através do processo de difusão, isto é, a razão D_A/D_B é maior que a razão S_A/S_B .

A razão entre as permeabilidades dos gases puros é chamada de seletividade ideal por ser obtida através da medida da permeabilidade dos

gases separadamente. Isto significa que o valor obtido não considera a competição entre as moléculas dos diferentes gases no processo de sorção. A obtenção da seletividade real envolve a utilização de uma mistura gasosa 50/50 na alimentação do sistema de permeação e de cromatografia gasosa para determinar a concentração dos gases após o processo de separação. Dependendo dos pares de gases estudados podem ser observadas diferenças entre a seletividade ideal e a seletividade real como uma consequência do processo de sorção.

2.1.3 Estrutura e Propriedades de Transporte em Zeólitas

2.1.3.1 Estrutura das Zeólitas

Zeólitas são alumino silicatos cristalinos com estrutura porosa. As zeólitas são formadas por canais interligados por aberturas na superfície que são responsáveis pela separação dos gases de acordo com o seu tamanho. O diâmetro destas aberturas é uma função da estrutura da zeólita e da presença ou não de íons intercambiáveis [16].

As zeólitas mais comumente aplicadas no desenvolvimento de membranas para a separação de gases são as zeólitas do tipo A e as zeólitas com estrutura do tipo chabazita. A Figura 2.3 mostra a estrutura destas zeólitas.

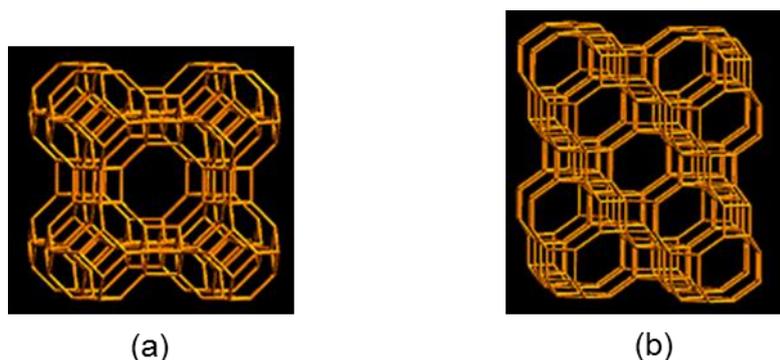


Figura 2.3: Estrutura das Zeólitas mais utilizadas no desenvolvimento de membranas para separação de gases (a) Estrutura Linde do tipo A e (b) Estrutura Chabazita.

A estrutura da zeólita 4A conhecida como Linde tipo A (LTA) tem razão Si/Al igual a 1/1 e abertura com diâmetro de 3,8Å enquanto a chabazita apresenta uma razão Si/Al 25/1 e o mesmo diâmetro de abertura. O fato de estas duas zeólitas terem o mesmo tamanho de abertura é um resultado da estrutura semelhante dos poros formados por anéis compostos por oito oxigênios. O que diferencia as duas é a razão Si/Al que faz com que a chabazita seja hidrofóbica pela menor quantidade de íons alumínio. Estruturas com poros menores são formadas por anéis de seis oxigênios (sodalita) e as zeólitas com abertura maior são formadas por anéis de 12 oxigênios (estruturas Y e X). Além disso, a presença de íons intercambiáveis como sódio e cálcio na estrutura da zeólita pode alterar o espaço da abertura disponível para a entrada da molécula de gás ou penetrante. A presença e localização destes íons intercambiáveis é uma função da razão Si/Al [17].

De uma forma geral o diâmetro da abertura dos poros define o comportamento destes materiais em processos de separação. É desejável que este diâmetro tenha dimensões intermediárias entre os diâmetros dos gases que se deseja separar.

2.1.3.2 Difusão

Como foi antecipado na seção anterior o processo de separação de gases em zeólitas se dá principalmente pela diferença de tamanho entre eles. Dependendo do diâmetro de abertura dos poros em relação ao tamanho das moléculas dos gases que se deseja separar o maior gás é retido pela zeólita enquanto o menor gás passa por ela. Assim o processo de separação é basicamente governado pelo processo de difusão. De forma semelhante aos polímeros nas zeólitas os gases devem realizar saltos difusionais rompendo uma barreira de energia. Diferente de materiais poliméricos em que a barreira energética é determinada pela mobilidade do polímero nas zeólitas esta energia é determinada pela relação entre o tamanho dos poros ou canais da zeólita em relação ao diâmetro cinético do gás. Assim o processo de difusão pode ser descrito como uma relação de Arrhenius [6][18].

$$D_A = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Onde :

D_A é o coeficiente de difusão.

D_0 é um fator pré-exponencial.

E_D é a energia de ativação para difusão.

R é a constante dos gases perfeitos

T é a temperatura absoluta

O processo de difusão em zeólitas está intimamente ligado a sua capacidade de separação. Da mesma forma que ocorre com materiais poliméricos, as zeólitas separam gases pelo tamanho ou diâmetro cinético das moléculas dos penetrantes (efeito energético), porém ao contrário dos polímeros as zeólitas são capazes de separar gases pela redução do grau de liberdade da molécula (efeito entrópico). Este processo foi descrito por Koros e colaboradores em 1996 [19].

Neste trabalho os pesquisadores mostraram que a diferença de energia de ativação relacionada à difusão para três tipos diferentes de materiais (polipirrolidona, zeólita 4A e uma peneira molecular de carbono) é muito pequena não explicando assim a maior eficiência de separação das peneiras moleculares em relação ao polímero. Dessa forma a eficiência no processo de separação foi atribuída ao fator pré-exponencial da equação 2.12 que pode ser definido pela equação abaixo[19].

$$D_0 = e\lambda^2 \frac{kT}{h} \exp \left[\frac{S_d^*}{R} \right] \quad (2.13)$$

Em que:

λ é o comprimento médio do salto difusional no meio difusional.

S_d^* é a entropia de ativação para o processo de difusão.

k e h são as constantes de Boltzmann e Planck respectivamente.

Através dessa equação pode-se relacionar a seletividade difusional com a entalpia e a entropia de ativação.

$$\frac{D_A}{D_B} = \exp \left[\frac{(S_{dA}^* - S_{dB}^*)}{R} \right] \exp \left[\frac{-(E_{dA}^* - E_{dB}^*)}{RT} \right] \quad (2.14)$$

ou

$$\frac{D_A}{D_B} = \exp \left[\frac{\Delta S_{A,B}^*}{R} \right] \exp \left[\frac{-\Delta E_{A,B}^*}{RT} \right] \quad (2.15)$$

Assim, a seletividade difusional é uma função não apenas de um fator entálpico relacionado à diferença no tamanho das moléculas dos gases, mas também a um fator entrópico relacionado ao grau de liberdade das moléculas dos gases.

A Tabela 2.1 mostra os dados apresentados pelo trabalho citado acima. Fica claro pela tabela que os efeitos entrópicos atuam de forma mais pronunciada que os efeitos entálpico na zeólita 4A, de forma semelhante nas peneiras moleculares de carbono e são quase nulos na polipirrolidona no caso do processo de separação O₂/N₂.

Tabela 2.1: Dados de Energia de Ativação e Entropia do processo de separação O₂/N₂ em diferentes tipos de membranas.

Material	D _{O₂} /D _{N₂} à 35°C	E _{dO₂} [*] (kcal/mol)	ΔE _{O₂,N₂} [*] (kcal/mol)	exp[-ΔE _{O₂,N₂} [*] /RT] efeitos entálpicos	exp[-ΔS _{O₂,N₂} [*] /RT] efeitos entrópicos
Zeólita 4A	104	4,5	-1,2	7,1	14,7
CMS	25-45	5,5	-1,0	5,1	4,9-8,8
Polipirro lidona	5,1	5,3	-0,9	4,35	1,2

Adaptado de Koros WJ e colaboradores 1996 [19].

2.1.3.3 Sorção

Diferentemente dos polímeros vítreos que possuem vazios permanentes (em excesso) e transientes disponíveis para a sorção, as zeólitas apresentam apenas espaços permanentes para a sorção de gases. Dessa forma o processo de sorção de gases em zeólitas é descrito apenas pelo modelo de Langmuir. Assim como o processo de difusão a sorção em zeólitas é dependente da temperatura e pode ser definido pela equação de Van 't Hoff [6].

$$S_A = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Onde:

S_A é a solubilidade do gás na zeólita.

S_o é um fator pré-exponencial.

H_s é o calor de sorção do penetrante.

R é a constante universal dos gases perfeitos.

T é a temperatura absoluta.

2.1.4 Separação de Gases

2.1.4.1 Tecnologias de Separação

Os principais processos industriais de separação de gases são a destilação e os processos de absorção. Nos dois processos altos consumos de energia e custos de manutenção estão envolvidos. Além disso, os processos consistem de várias operações unitárias e equipamentos de grandes dimensões. A Figura 2.4 ilustra um processo de separação por destilação criogênica utilizada para separação de hidrocarbonetos. O processo mostrado na figura abaixo ilustra além de duas colunas de separação várias outras operações unitárias utilizadas para aquecer, resfriar, comprimir e expandir os produtos em cada etapa do processo.

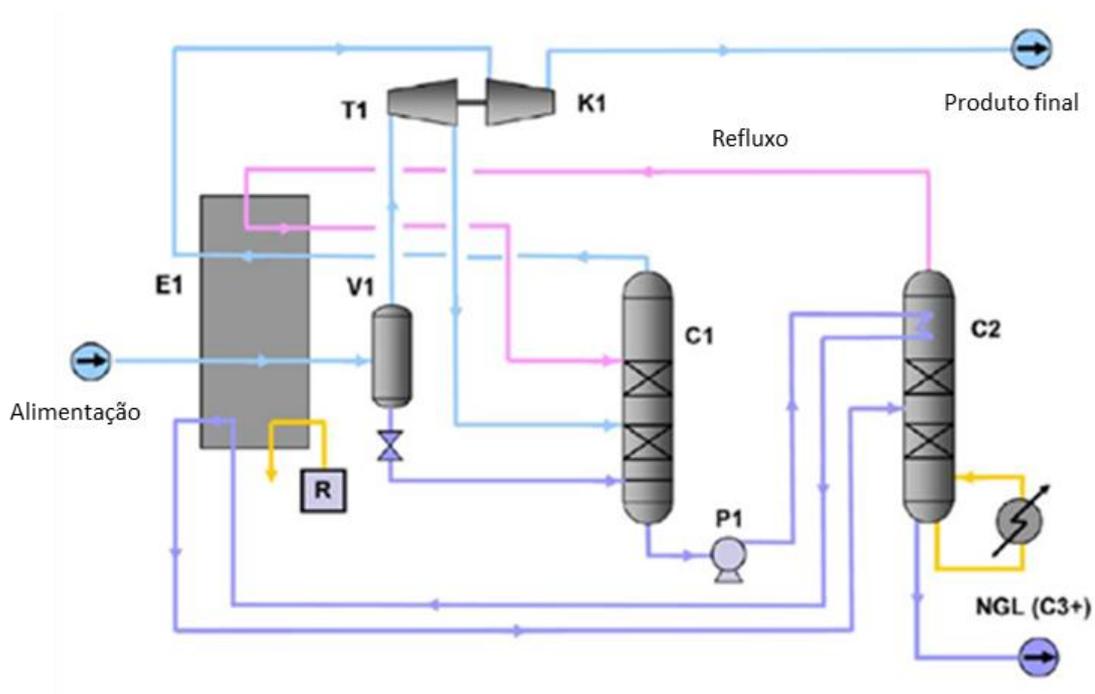


Figura 2.4: Esquema representando um processo de separação de hidrocarbonetos [20].

Onde:

E1 representa um trocador de calor.

V1 separação gás-líquido.

T1 expansão do gás.

C1 e C2 torres de destilação criogênica.

No caso de processos de absorção, apesar do processo ser um pouco mais simples como mostrado na Figura 2.5 a sua manutenção e supervisão tem que ser constante devido a riscos de corrosão pela presença de aminas. Apesar de parecer algo simples a supervisão constante destes equipamentos exige a presença de mão de obra especializada em tempo integral o que representa um custo altíssimo considerando os ambientes isolados onde os campos de gás natural são instalados [21]. Além disso, quanto maior a concentração de CO_2 a ser separada do gás natural maior será a torre de absorção.

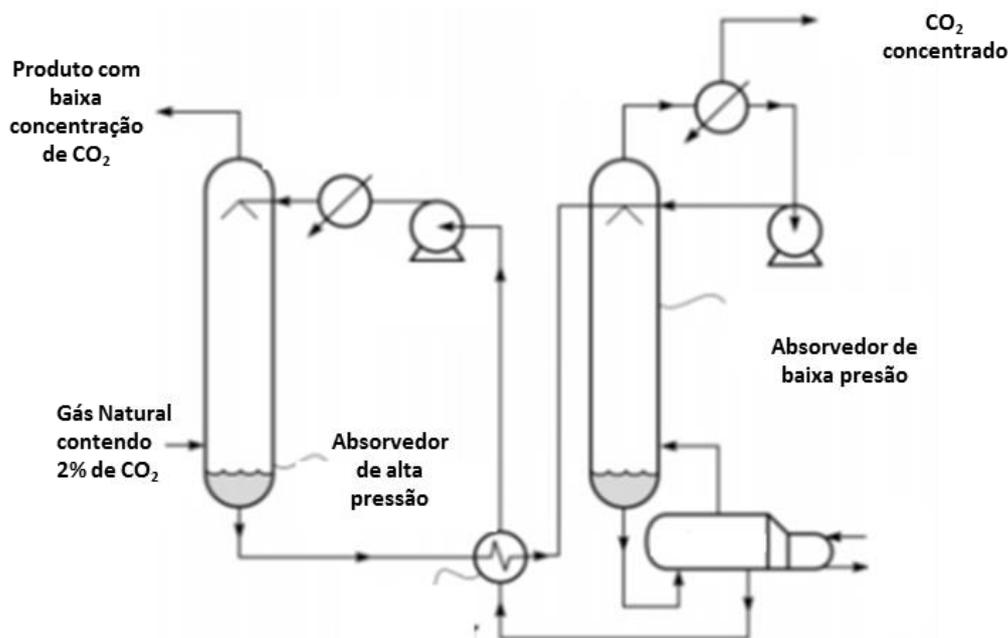


Figura 2.5: Esquema representando um processo de processamento de gás natural através de torres de absorção [21].

2.1.4.2 Processos de separação por membranas

Membranas para separação de gases são formadas preferencialmente por polímeros sintéticos vítreos. Esta opção se deve ao balanço entre propriedades mecânicas, resistência térmica e eficiência de separação destes polímeros quando comparados a materiais elastoméricos [22].

O processo de separação de gases através de membranas poliméricas se dá pela diferença de tamanho entre as moléculas dos gases. Desta forma em uma mistura binária o gás de maior diâmetro deve ser retido pela membrana enquanto o gás de menor diâmetro atravessa a membrana. Para efeito de comparação entre os tamanhos dos diferentes gases se utiliza o diâmetro cinético. A Tabela 2.2 mostra o diâmetro cinético dos gases mais estudados no desenvolvimento de membranas poliméricas [22]. A Figura 2.6 mostra a diferença entre polímeros vítreos e elastoméricos em relação a separação de gases.

Tabela 2.2: Diâmetro cinético dos gases mais estudados em pesquisas com membranas poliméricas

Molécula	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
Diâmetro Cinético (Å)	3,46	3,64	3,30	3,80

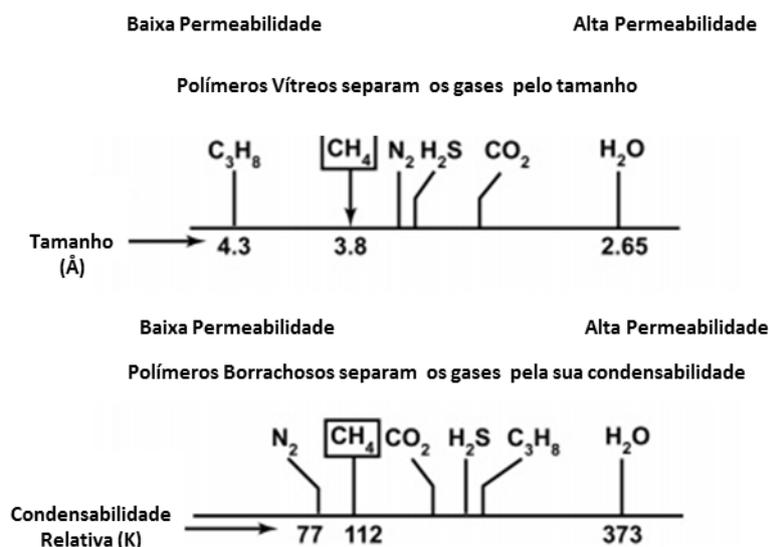


Figura 2.6: Princípio de separação de polímeros vítreos e elastoméricos [21][22].

Os processos de separação através de membranas poliméricas apresentam vantagens em relação a outros processos de separação. Entre as vantagens destacam-se a simplicidade do processo, as dimensões reduzidas dos equipamentos, o menor consumo de energia e a simplicidade de manutenção. Por outro lado, a obtenção de gases com altíssimo grau de pureza em larga escala ainda é um desafio. Dessa forma o principal objetivo no desenvolvimento de membranas poliméricas é a obtenção de membranas com alta seletividade e alta permeabilidade (alta produtividade). As Figuras 2.7 e 2.8 mostram fotos de diferentes módulos de separação de gases e o diagrama de blocos de um dos módulos.



Figura 2.7: Fotografia de um módulo de membranas utilizado para a remoção de CO_2 em fluxos de gás natural [21].

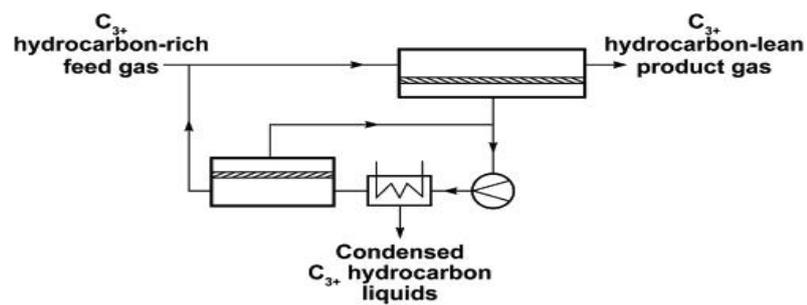


Figura 2.8: Acima: Diagrama de bloco de um processo de membrana para separação de hidrocarbonetos; Abaixo: Foto do módulo de membranas representado pelo diagrama de blocos [21].

O desafio de se desenvolver membranas poliméricas mais eficientes para processos de separação de gases encontra como uma das principais barreiras a relação entre a permeabilidade e a seletividade. Este comportamento equacionado por Robeson em 1991 e revisado por ele mesmo em 2008 estabelece que em membranas poliméricas um aumento na permeabilidade usualmente leva a diminuição na seletividade [23][24][25]. O trade-off de Robeson será apresentado e discutido em detalhes na próxima seção.

2.1.4.3 Trade-off e a “Upperbound line” equacionados por Robeson

Como foi antecipado, Robeson propôs um equacionamento matemático para descrever uma relação já conhecida entre a permeabilidade e a seletividade de gases em que a seletividade diminui na medida em que a permeabilidade do gás de maior permeabilidade aumenta. Em termos práticos a consequência deste efeito é que o desenvolvimento de uma membrana altamente seletiva implicaria em uma redução substancial na permeabilidade e em um aumento nos custos envolvidos no processo de separação.

A relação entre permeabilidade e seletividade proposta por Robeson em 1991 é mostrada nas equações abaixo [23]:

$$P_i = k\alpha_{ij}^n \quad (2.17)$$

Ou

$$\alpha_{ij} = k^{-1/n} P_i^{1/n} \quad (2.18)$$

Em que:

P_i é a permeabilidade do gás mais permeável.

α_{ij} é a seletividade ideal.

Os valores de k e n foram determinados para diferentes pares de gases. Os valores de interesse para este trabalho são mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Valores dos parâmetros que definem a “upperbound line”.

Gases	k (Barrer) 1991	k (Barrer) 2008	n 1991	n 2008
CO ₂ /CH ₄	1073700	5369140	-2,6264	-2,636
CO ₂ /N ₂	-	30967000	-	-2,888

O trabalho de Robeson define a “upperbound line”, uma linha de limite superior. Abaixo desta linha se situam os pares permeabilidade/seletividade para a grande maioria dos polímeros estudados e apenas alguns polímeros apareciam sobre ou acima da linha.

Robeson demonstrou que existe uma relação linear entre o valor de n e a diferença no diâmetro cinético ($\Delta d_{ij} = d_j - d_i$) entre os gases e previu que este valor não se alteraria com o desenvolvimento de novos materiais. A Figura 2.9 mostra a relação entre n e Δd_{ij} .

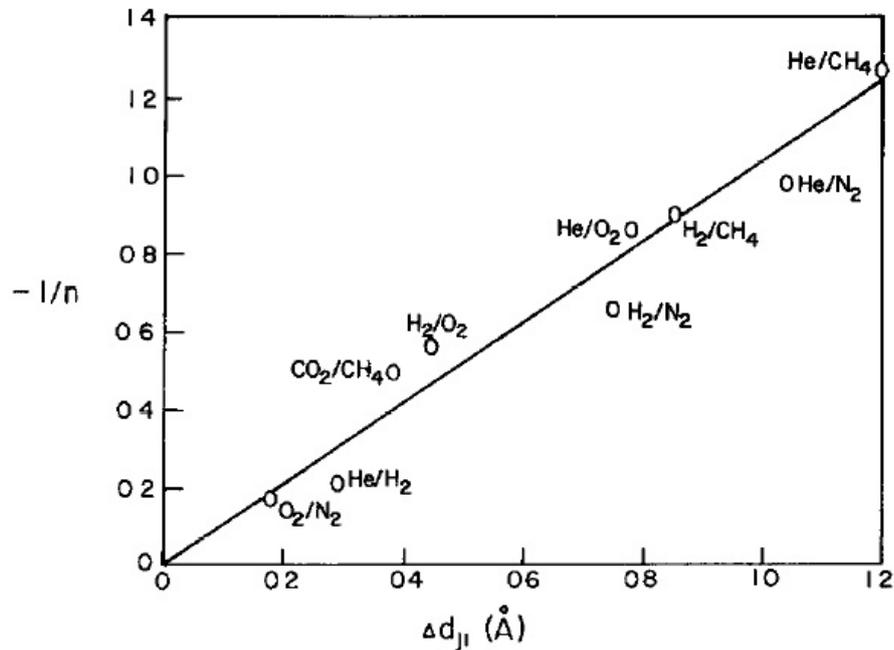


Figura 2.9: Relação entre o coeficiente angular do trade-off em função da diferença de diâmetro cinético entre os gases

Em 1999 Freeman demonstrou matematicamente uma relação entre a seletividade ideal dos dois gases e a permeabilidade do gás mais permeável que envolvia o coeficiente de difusão dos dois gases e a solubilidade dos gases no polímero [25]:

$$\ln \alpha_{A/B} = - \left[\left(\frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1 \right] \ln P_A + \left\{ \ln \left(\frac{S_A}{S_B} \right) - \left[\left(\frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1 \right] \times \left(b - f \left(\frac{1-a}{RT} \right) - \ln S_A \right) \right\} \quad (2.19)$$

Onde:

$\alpha_{A/B}$ é a seletividade ideal entre os gases envolvidos.

d_A e d_B são os diâmetros cinéticos dos gases permeantes.

S_A e S_B são as solubilidades dos gases permeantes no polímero

R e T são a constante dos gases perfeitos e a temperatura, respectivamente.

a é uma constante universal independente do polímero e igual a 0,64

b é igual a 9,2 cm²/s e 11,5 cm²/s para polímeros borrachosos e vítreos, respectivamente.

f é um valor que depende do polímero e está relacionado à energia de ativação do processo de difusão.

A Equação 2.19 pode ser reescrita de forma a relacionar a seletividade ideal ao coeficiente de difusão do gás de maior permeabilidade.

$$\ln \alpha_{A/B} = -\lambda_{A/B} \ln D_A + \left\{ \ln \left(\frac{S_A}{S_B} \right) - \lambda_{A/B} \left(b - f \left(\frac{1-a}{RT} \right) \right) \right\} \quad (2.20)$$

Através deste modelamento matemático Freeman concluiu que o coeficiente de difusão do gás no polímero deve ser o principal fator de influencia na “upperbound line” já que a solubilidade do gás não deve mudar consideravelmente com uma mudança na estrutura do polímero.

Além disso, o trabalho comprovou a constatação de Robeson de que a maioria dos polímeros com propriedades próximas a upperbound line consistem de polímeros vítreos com cadeia principal rígida e grande fração de volume livre [25][26].

Os trabalhos discutidos até este ponto foram uma consequência de uma longa sequência de trabalhos realizados no sentido de relacionar as propriedades de transporte de gases em polímeros com a sua estrutura [27][33]. De fato, este limite superior era conhecido e já se tinha como objetivo o desenvolvimento de polímeros cujas propriedades pudessem superar este limite.

Por consequência do avanço nas pesquisas em membranas poliméricas para separação de gases, foram desenvolvidos materiais com propriedades mais próximas a “upperbound line” e até superiores aos valores definidos por ela. Entre estes polímeros destacam-se os polímeros perfluorados e os seus copolímeros, além dos polímeros com microporosidade intrínseca (PIM) e os polímeros termorrearranjados (TR polymers). O desenvolvimento destes novos materiais levou Robeson a

rever a “upperbound line” em 2008. Nesta revisão houve uma mudança na posição da linha além da criação de um limite para alguns pares de gases que não apareciam no trabalho anterior [24].

A Figura 2.10 mostra as curvas obtidas por Robeson em 1991 e 2008 para os pares de gases estudados neste trabalho, isto é, CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 .

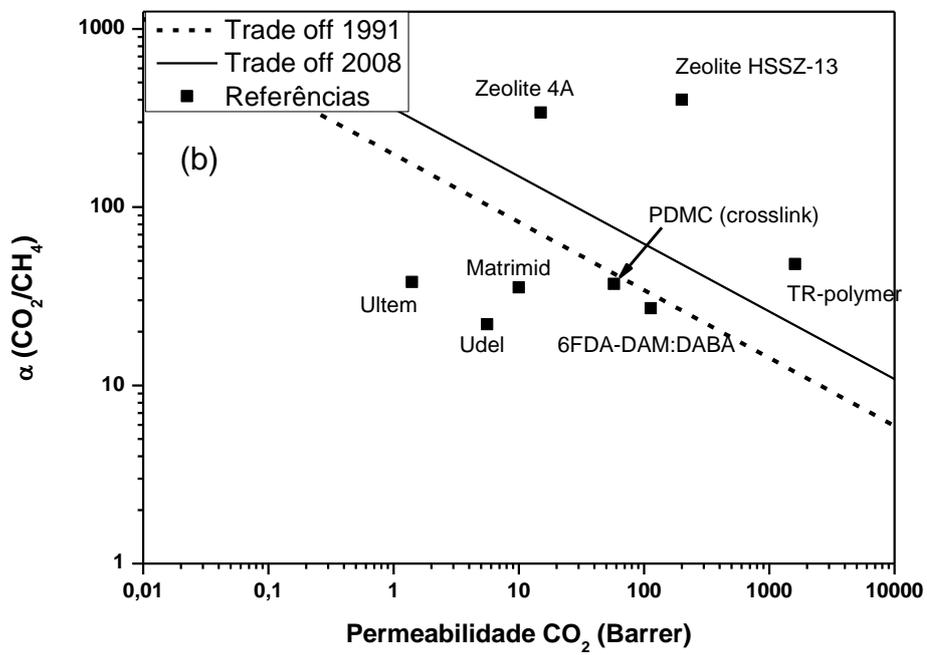
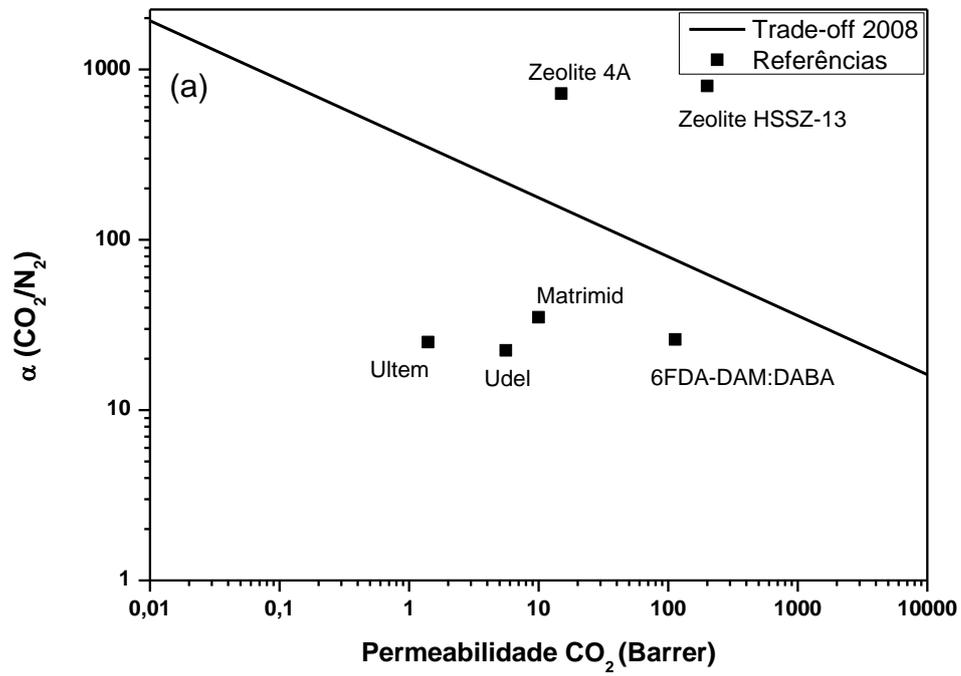


Figura 2.10: Trade-off de Robeson para os pares de gases estudados neste trabalho. (a) CO₂/N₂ e (b) CO₂/CH₄.

Além da modificação química de polímeros a incorporação de peneiras moleculares em materiais poliméricos vem sendo considerada como uma estratégia promissora no desenvolvimento de membranas para separação de gases. A essas membranas dá-se o nome de membranas de matriz mista (MMM).

Simulações e estimativas feitas utilizando-se modelos teóricos preveem que a incorporação de peneiras moleculares em polímeros deve levar ao desenvolvimento de membranas com propriedades superiores as do polímero além de eliminar problemas relacionados ao processamento e as propriedades mecânicas de membranas formadas pelas zeólitas puras. Porém como será discutido posteriormente o desenvolvimento destes materiais encontra desafios relacionados à incompatibilidade entre o polímero e a partícula.

2.2 Conceitos Específicos

2.2.1 Propriedades das MOFs e ZIFs

2.2.1.1 MOFs

MOFs (metal-organic frameworks) são materiais cristalinos porosos compostos por íons metálicos como Zn, Co e Cu interligados por estruturas orgânicas [35]. Os íons metálicos ocupam os vértices da estrutura cristalina enquanto as cadeias orgânicas ocupam os lados. Nesta configuração mais básica as MOFs apresentam limitações em termos de aplicações devido a sua instabilidade estrutural. [35][36][37]. As primeiras MOFs desenvolvidas eram estáveis somente quando moléculas orgânicas que não faziam parte da sua estrutura estavam adsorvidas em seus poros [38]. Estas moléculas eram geralmente solventes orgânicos como clorofórmio que quando removidas causavam o colapso da estrutura de poros das MOFs.

O colapso das MOFs foi atribuído ao caráter não direcional das ligações iônicas formadas entre os íons presentes nos vértices e as cadeias

orgânicas [38]. A maneira encontrada para evitar este colapso foi o desenvolvimento de MOFs com aglomerados inorgânicos nos vértices. Yaghi e colaboradores aplicaram este conceito criando estruturas compostas por aglomerados de ZnO_4 interligados por ácidos carboxílicos de forma a criar uma estrutura mais estável [37]. A Figura 2.11 mostra a estrutura da MOF-5 uma das primeiras estruturas estáveis desenvolvidas.

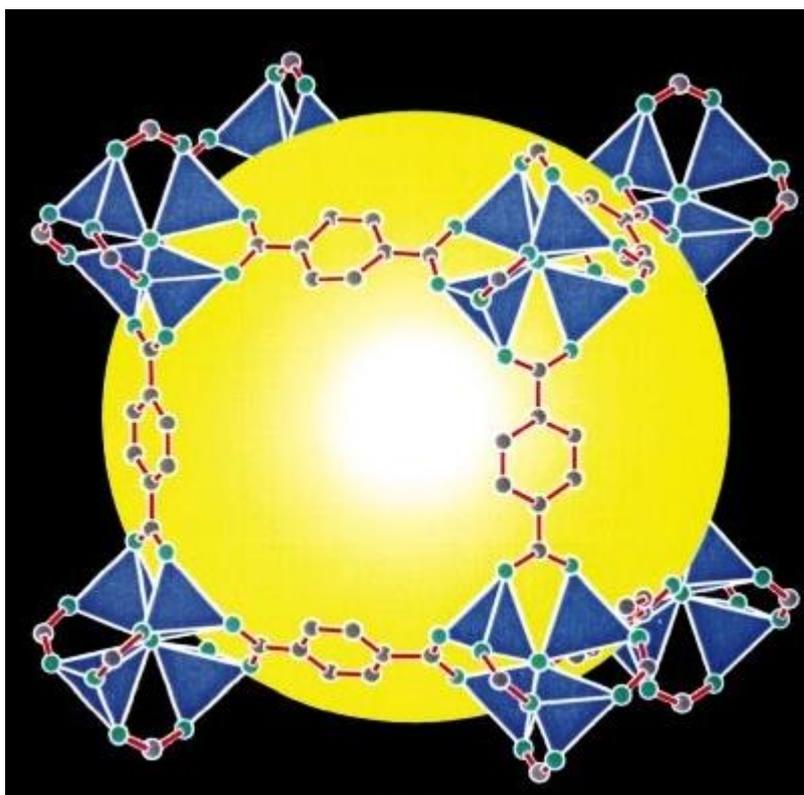


Figura 2.11: Estrutura da MOF-5 ilustrando a presença de aglomerados no lugar de íons nos vértices da estrutura. Esferas representam: Azuis Zn, verdes O, cinza C. Tetraedro de ZnO_4 representado em azul [33].

Dentre as vantagens destes materiais destacam-se a alta porosidade e alta área superficial quando comparadas as zeólitas além da flexibilidade de criação de diferentes estruturas [35][36][37] [39]-[40][41].

2.2.1.2 ZIFs

As ZIFs são uma classe especial de MOFs compostas por imidazólios entre os aglomerados iônicos. A vantagem das ZIFs em relação às MOFs é o fato das ligações entre os imidazólios e os íons metálicos formarem um ângulo igual ao formado pela estrutura Si-O-Si das zeólitas convencionais [17]. Assim torna-se possível desenvolver ZIFs com estrutura similar à estrutura das zeólitas convencionais e possivelmente propriedades de separação semelhantes [41][42]. A Figura 2.12 mostra as estruturas dos principais grupos imidazólios utilizados no desenvolvimento de ZIFs enquanto a Figura 2.13 mostra a estrutura de algumas das ZIFs já sintetizadas [17]. O que diferencia as estruturas das ZIFs é a abertura dos poros que influencia nas suas propriedades de transporte e sorção.

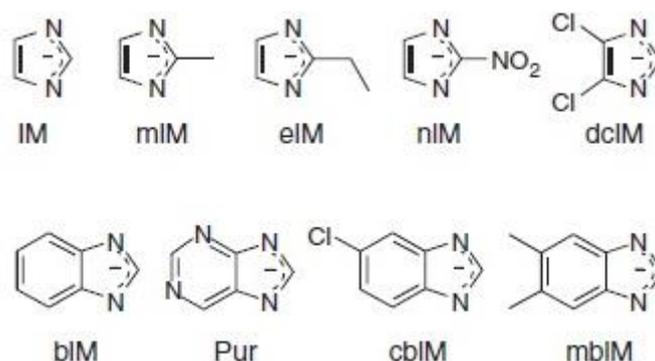


Figura 2.12: Principais grupos imidazólios utilizados no desenvolvimento de ZIFs [17].

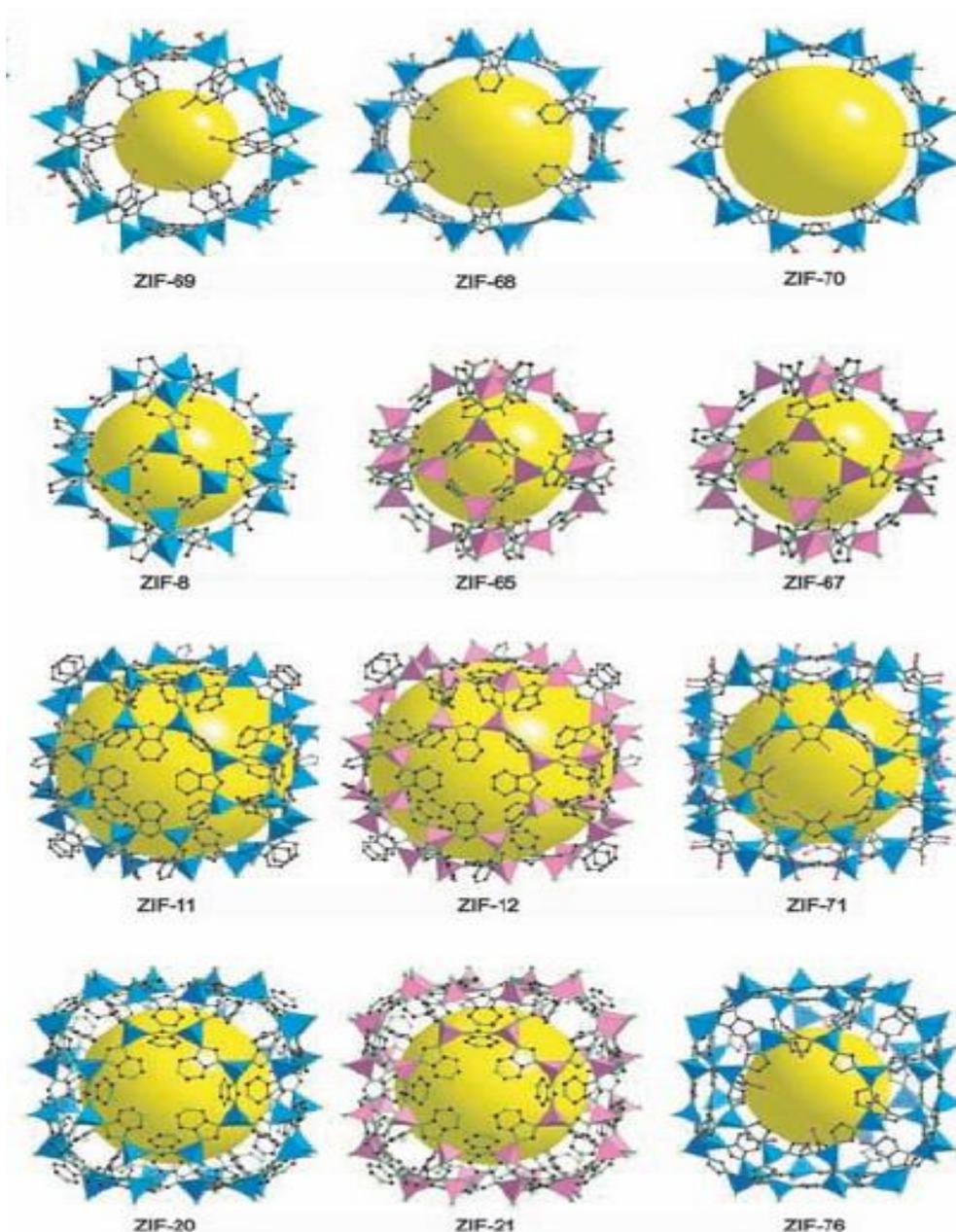


Figura 2.13: Estrutura de algumas ZIFs já sintetizadas[41].

Após o desenvolvimento de estruturas mais estáveis uma série de trabalhos vem sendo publicados no desenvolvimento de novas estratégias de síntese destas estruturas, além da determinação de suas propriedades principalmente considerando a sorção [40][42][54] e o transporte de gases e mais recentemente o transporte de moléculas maiores como proteínas [39].

Outro aspecto muito discutido em relação a estes materiais é a flexibilidade de sua estrutura. Esta característica vem sendo estudada de diversas maneiras devido a sua influencia nas propriedades de transporte e separação, já que o diâmetro dos poros das ZIFs pode ser alterado em função desta flexibilidade [51][53][55][56]. Membranas formadas apenas por ZIFs e membranas de matriz mista vêm sendo desenvolvidas. No primeiro caso a ocorrência de defeitos e a fragilidade dificultam a análise de dados e a obtenção das propriedades desejadas [56]-[58]. Em relação às membranas de matriz mista os primeiros estudos apresentaram dispersão de propriedades além de baixo desempenho em termos de separação a não ser quando a diferença de tamanho entre os gases é muito grande [55][56]. Trabalhos mais recentes mostram resultados mais encorajadores em relação a capacidade de separação das ZIFs [61][62].

2.2.2 Membranas de Matrix Mista

2.2.2.1 Introdução

Como foi antecipado na discussão dos trabalhos de Robeson membranas de matriz mista são usualmente membranas formadas pela mistura entre peneiras moleculares e polímeros com objetivo principal de formar membranas com balanço de propriedades superiores às propriedades dos componentes individuais.

Entre as peneiras moleculares, as mais utilizadas são as zeólitas e as peneiras moleculares de carbono (Carbon molecular sieves - CMS). Estes materiais apresentam poros capazes de separar os gases não apenas pelo seu tamanho, mas também de acordo com a sua geometria. Para isso o diâmetro dos poros deve estar entre os diâmetros cinéticos dos gases utilizados.

A justificativa para formação de membranas de matriz mista para a separação de gases reside no balanço de propriedades obtido pela mistura dos dois materiais. As peneiras moleculares apresentam como vantagens, a sua capacidade de separação (alta seletividade) aliada à alta produtividade

(alta permeabilidade), porém têm como desvantagens a dificuldade e o alto custo de processamento, e a fragilidade de suas membranas [63]. Por outro lado, os polímeros apresentam desempenho inferior ao desempenho das zeólitas em relação à separação de gases, porém suas propriedades mecânicas são melhores na forma de membranas e o custo de seu processamento é menor. Assim, espera-se obter, com o desenvolvimento de MMMs, um balanço entre propriedades mecânicas, facilidade de processamento dos polímeros e capacidade de separação das zeólitas [63]. Cálculos através de modelos matemáticos indicam que a incorporação de zeólitas a materiais poliméricos deve levar a formação de materiais com propriedades superiores a “upperbound line” [64][65][66].

Diversos modelos matemáticos foram propostos para estimar a permeabilidade de membranas de matriz mista. Dentre todos os modelos o mais utilizado atualmente é o modelo de Maxwell que será discutido neste trabalho [67][68].

Maxwell propôs um modelo para descrever as propriedades dielétricas de uma solução condutora diluída formada por esferas idênticas em regime permanente. Este modelo foi adaptado para o caso da permeabilidade de membranas de matriz mista. A Equação 2.21 descreve o modelo de Maxwell.

$$P_{MMM} = P_c \left(\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right) \quad (2.21)$$

Em que:

P_{MMM} é a permeabilidade da membrana de matriz mista.

P_c é a permeabilidade da matriz polimérica.

P_d é a permeabilidade da fase dispersa.

ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa.

Através do modelo de Maxwell é possível estimar o valor da permeabilidade da membrana de matriz mista. Mesmo que não se tenha um valor para a permeabilidade da carga é possível estimar um valor máximo para a permeabilidade da membrana de matriz mista substituindo um alto valor para a permeabilidade da carga. Na Figura 2.14 uma curva relacionando a permeabilidade da membrana de matriz mista em função da permeabilidade de uma carga qualquer, considerando como polímero a poliéterimida e uma fração volumétrica de 10%vol. O gráfico mostra que quando a permeabilidade da carga atinge 1000 Barrer a permeabilidade da membrana já é constante. Isso implica que qualquer valor de permeabilidade da membrana acima do valor máximo mostrado na curva é uma indicação da presença de defeitos na membrana.

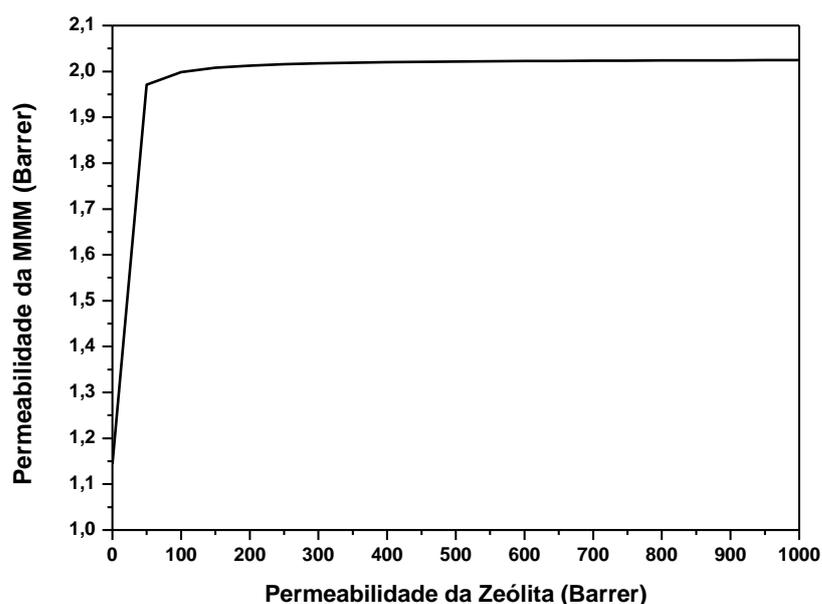


Figura 2.14: Gráfico mostrando a relação entre a permeabilidade de uma MMM de PEI em função da permeabilidade de uma zeólita.

Além disso, tendo o valor de permeabilidade da membrana e do polímero é possível estimar os valores de permeabilidade e seletividade da carga. Obviamente esta estimativa considera a ausência de defeitos e grandes aglomerados.

O modelo de Maxwell também pode ser reescrito para descrever membranas que apresentam defeitos ou efeitos não ideais em sua interface. Este desenvolvimento matemático realizado por Mahajan e Moore permite a formação de um gráfico que serve como referência para determinar se há ou não defeitos ou efeitos não ideais na membrana [70][72][73].

As primeiras tentativas de se incorporar peneiras moleculares em polímeros não obtiveram grande sucesso em relação a aumentos na seletividade. Nestes trabalhos foram incorporadas zeólitas a polímeros vítreos e borrachosos, além disso, estratégias para modificar a superfície da zeólita e melhorar sua compatibilidade com o polímero foram empregadas sem que houvesse um grande ganho de seletividade.

Zimmerman C. M. e colaboradores [69] sugeriram que o desenvolvimento de MMMs com as propriedades desejadas era uma função da escolha tanto do polímero como da zeólita utilizados, além da eliminação de defeitos na interface entre as duas fases. A escolha do polímero se baseia em suas propriedades de transporte e separação. Polímeros com alta permeabilidade tendem a se tornar um caminho preferencial a difusão do gás reduzindo significativamente assim o efeito da zeólita no processo de transporte. Polímeros com baixa seletividade não são transformados em polímeros de alta seletividade pela incorporação de zeólitas. Estes dois critérios basicamente excluem polímeros borrachosos mesmo que eles formem materiais com uma interface melhor com a zeólita que a interface formada por polímeros vítreos. A escolha da zeólita se faz pela relação entre o tamanho dos poros e o diâmetro cinético dos gases que se deseja separar. A zeólita deve possuir um poro com dimensões entre os diâmetros dos gases de interesse de forma que ela possa reter as moléculas do gás de maior diâmetro e permitir a passagem das moléculas do outro gás. A eliminação de defeitos na interface entre as duas fases se torna assim o principal fator limitante para o desenvolvimento de membranas de matriz mista com as propriedades desejadas. Por esta razão os fatores envolvidos na formação de efeitos não ideais em membranas de matriz mista serão discutidos com mais detalhes.

2.2.2.2 Efeitos interfaciais em membranas de matriz mista

Efeitos interfaciais (non-ideal effects) é o nome dado a defeitos ou alterações na interface polímero-partícula que de alguma forma alteram as propriedades de transporte e separação da membrana, seja reduzindo a seletividade ou a permeabilidade do gás na interface. Os principais efeitos descritos são o defeito na interface (sieve-in-cage), a matriz rigidificada (rigidified matrix) e a matriz dilatada por tensão (stress dilated). Estes efeitos são uma consequência principalmente da incompatibilidade entre as duas fases, porém são afetados também pelo processo de preparação da membrana. A Figura 2.15 ilustra a ocorrência da morfologia sieve-in-cage em uma membrana de matriz mista [73].

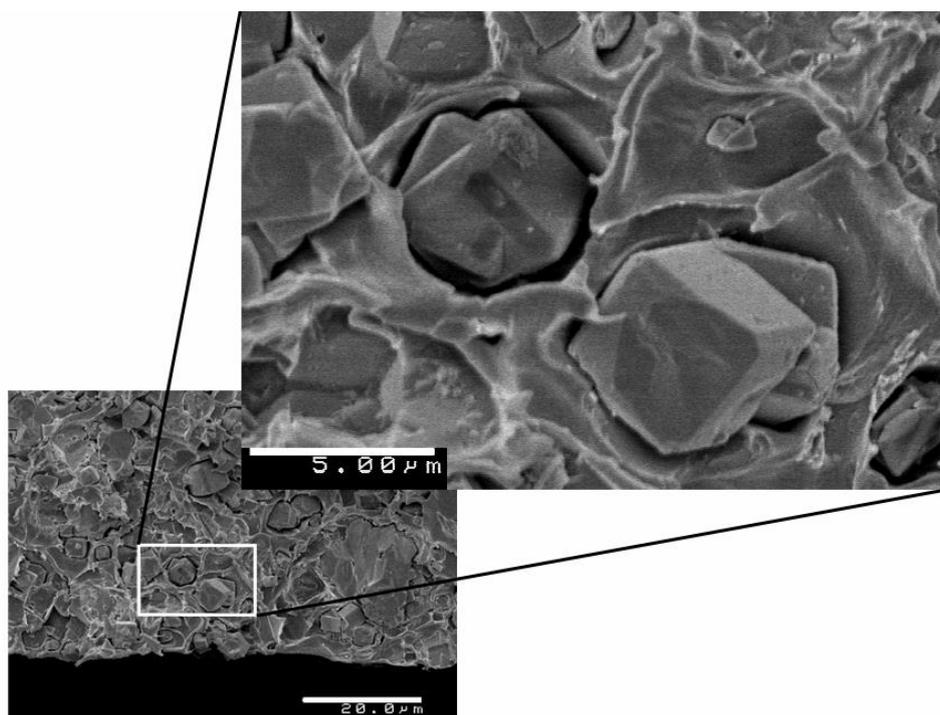


Figura 2.15: Microscopia mostrando a zeólita 4A dispersa em Udel formando a morfologia sieve-in-cage [73].

O termo “sieve-in-cage” é utilizado para descrever a situação em que a interface polímero-partícula se rompe e a partícula fica separada do polímero por um vazio, com dimensões maiores que o diâmetro cinético do gás. Neste caso o transporte do gás na região da interface deixa de ser descrito através do modelo de solução-difusão e passa a ser descrito pelo modelo de Knudsen. O transporte do gás é descrito através do modelo de Knudsen quando o diâmetro do poro é pequeno em relação ao caminho livre médio a ser percorrido pelo gás no poro. Isso implica em um aumento da permeabilidade sem que haja aumento na seletividade. Mahajan propôs uma modificação ao modelo de Maxwell para descrever a permeabilidade de membranas de matriz mista em que a morfologia sieve-in-cage estava presente [70]. O modelo de três fases envolve a aplicação do modelo de Maxwell em duas etapas. Na primeira etapa se calcula a permeabilidade de uma fase composta pela carga e a interface (Figura 2.16).

$$P_{\text{eff}} = P_I \left[\frac{P_d + 2P_I - 2\phi_s(P_I - P_d)}{P_d + 2P_I + \phi_s(P_I - P_d)} \right] \quad (2.22)$$

Em que:

P_{eff} é a permeabilidade da fase composta pela carga e a interface.

P_I é a permeabilidade da interface.

ϕ_s é a fração volumétrica da carga na fase composta por ela e pela interface.

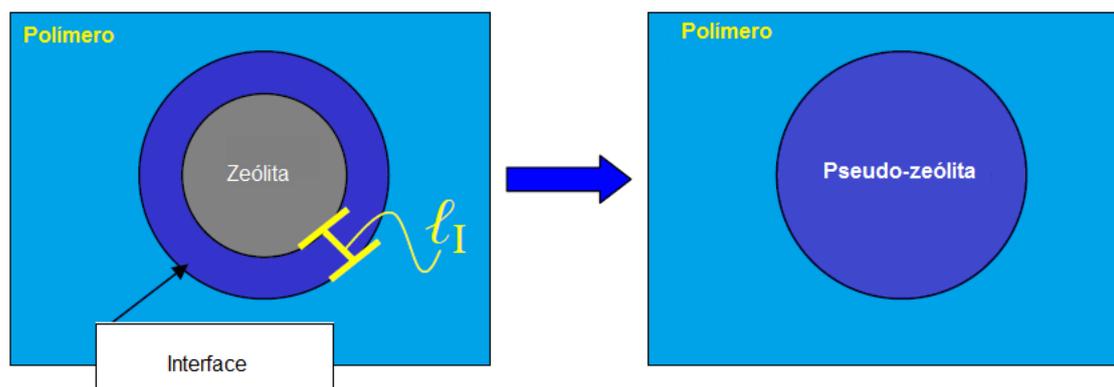


Figura 2.16: Ilustração mostrando a formação da camada de polímero ao redor da partícula. A camada l_I pode representar também o vazio formado na morfologia sieve-in-cage [73].

O valor obtido através da equação acima é substituído na Equação 2.21 para determinar a permeabilidade da membrana.

$$P_{3MMM} = P_c \left[\frac{P_{eff} + 2P_c - 2(\phi_d + \phi_l)(P_c - P_{eff})}{P_{eff} + 2P_c + (\phi_s + \phi_l)(P_c - P_{eff})} \right] \quad (2.23)$$

A primeira tentativa de se evitar a formação de defeitos na interface se deu através da modificação da superfície da zeólita com silanos [67]. Os resultados obtidos foram ainda piores devido à redução na seletividade da membrana. Segundo Mahajan os defeitos formados neste caso, com dimensões próximas ao diâmetro do gás, são seletivos ao gás de mais leve o que diminui as seletividades O_2/N_2 e CO_2/CH_4 [70][72].

O efeito foi ilustrado através de um modelo composto por duas resistências. A Figura 2.17 ilustra este modelo. No primeiro caso, que corresponde à estrutura obtida sem a modificação química, a segunda camada não oferece qualquer resistência à passagem do gás o que faz com que a seletividade da membrana de matriz mista seja igual a do polímero. No segundo caso, a camada próxima à carga seleciona o gás de acordo com sua massa molar.

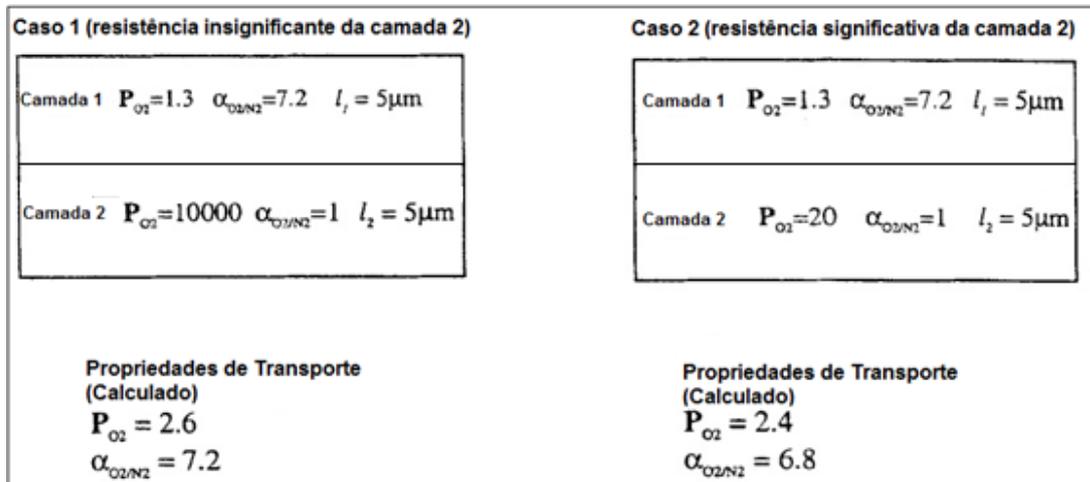


Figura 2.17: Esquema mostrando a diferença entre a estrutura sieve-in-cage em membranas em que a zeólita é incorporada pura (Caso 1) e quando esta é compatibilizada com agentes de compatibilização de cadeia longa (Caso 2) [72].

O modelamento agora envolve um modelo de resistências em série descrito matematicamente pela Equação 2.24.

$$\frac{l_1+l_2}{P_{\text{eff}}} = \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} \quad (2.24)$$

Em que:

l_i é a espessura das camadas.

P_i é a permeabilidade das camadas.

1 e 2 referem-se ao polímero e o vazio respectivamente.

Neste modelamento o coeficiente de difusão de Knudsen tem que ser modificado para levar em consideração a razão entre o diâmetro do gás e o tamanho do defeito.

$$D_A = 9,7 \cdot 10^{-5} r \sqrt{\frac{T}{M_A}} \left[1 - \frac{d_g}{2r} \right] \quad (2.25)$$

Em que:

r é o raio do poro em Å.

d_g é o diâmetro do gás em Å.

A Figura 2.18 mostra como a seletividade de uma membrana de Matrimid[®]/Zeólita 4A com 20%vol. de zeólita varia com o diâmetro do poro formado pelo defeito ao redor da partícula. Fica claro que existe uma redução da seletividade atingindo um valor mínimo, e um aumento chegando ao valor do polímero puro.

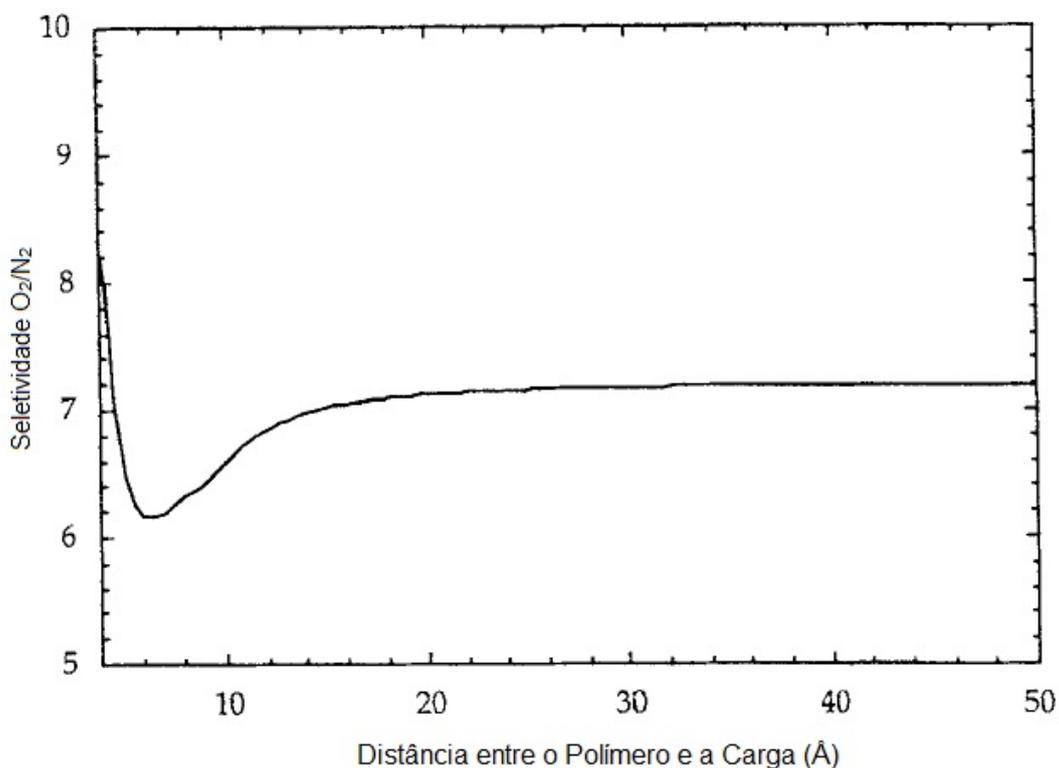


Figura 2.18: Gráfico mostrando a variação na seletividade CO₂/N₂ em função da distância entre o polímero e a carga (diâmetro do defeito na interface) [72].

A matriz rigidificada se forma na interface polímero-partícula e envolve a formação de uma estrutura polimérica estirada e de menor mobilidade [63][65][66][73][74]. As consequências desta estrutura nas propriedades do compósito envolvem a redução na permeabilidade e um aumento no módulo acima do calculado por modelos teóricos. O modelamento deste efeito é similar ao utilizado para descrever a estrutura “sieve-in-cage”. Da mesma maneira aplica-se o modelo de Maxwell considerando a zeólita como uma das fases e a interface como outra fase. Através desse modelamento calcula-se a permeabilidade da nova fase (P_{eff}) e substitui-se este valor no modelo de três fases para calcular a permeabilidade da membrana (P_{MMM}). A diferença no caso da matriz rigidificada é que a permeabilidade da interface é menor que a permeabilidade do polímero.

$$P_i = \frac{P_C}{\beta} \quad (2.26)$$

Em que:

P_i é a permeabilidade da interface.

P_C é a permeabilidade da matriz.

β é o fator de imobilização de cadeia.

O valor de β foi determinado para a permeabilidade de regiões amorfas de polímeros semicristalinos [75][76]. Neste caso o valor de β é igual a 3 para oxigênio e nitrogênio. Apesar de alguns autores sugerirem que este valor deve ser uma função do gás [77] Moore considerou este valor constante para CO_2 e CH_4 , pois a diferença de tamanho entre eles e os outros dois gases é pequena. Dessa forma a única variável a ser ajustada é a espessura da interface que pode assumir valores de até $1\ \mu\text{m}$.

O último efeito interfacial chamado de matriz dilatada por tensão é caracterizado por valores de β menores do que 1. Ao contrário da matriz rigidificada a matriz dilatada gera uma estrutura com volume livre maior que

a da matriz original, além de um aumento na permeabilidade e redução na seletividade. A ocorrência destes efeitos interfaciais é uma consequência da redução da mobilidade do polímero e durante o processo de formação da membrana que será discutido na próxima seção.

2.2.2.3 Influência da mobilidade molecular e da compatibilidade do polímero com a carga na formação dos efeitos interfaciais.

A formação dos efeitos interfaciais em membranas de matriz mista estão fortemente ligados a mobilidade molecular do polímero durante o processo de formação da membrana. À medida que o solvente é removido da membrana o polímero tende a ocupar um menor volume, enquanto o volume ocupado pela partícula não se altera pela presença do solvente. Além disso, a velocidade de evaporação do solvente, que leva a redução da mobilidade molecular do polímero, é maior que o tempo necessário para que o polímero possa relaxar. Estes efeitos podem levar a formação de defeitos na interface polímero-partícula ou de uma matriz rigidificada ao redor da partícula.

A formação da matriz rigidificada será discutida através do desenho mostrado na Figura 2.19. Imaginando um polímero no seu ponto de vitrificação, isto é, com mobilidade molecular restrita e contendo vazios esféricos. A mobilidade molecular restrita não permite que os centros de massa de cada molécula se movam em relação ao centro de massa de outras moléculas, mas não previne a contração da membrana como um todo. Como cada molécula ocupa um volume menor com a evaporação de mais solvente sem que haja difusão de mais cadeias para a interface polímero-vazio a tendência é que o diâmetro do vazio diminua, permitindo que o polímero mantenha sua conformação aleatória. Como a distância entre os centros de massa de cada molécula em relação às outras moléculas diminui de maneira igual o polímero final se encontra livre de tensões residuais [73].

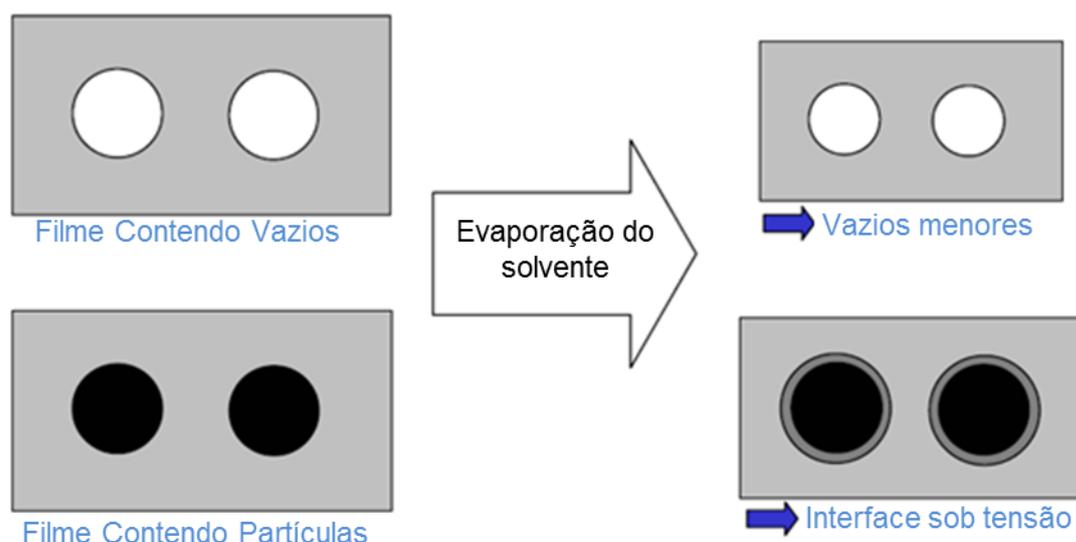


Figura 2.19: Ilustração do processo de formação da matriz rigidificada ao redor de partículas inorgânicas em membranas de matriz mista [73].

Se, por outro lado, os vazios forem substituídos por partículas o resultado final pode ser diferente. No ponto de vitrificação as cadeias do polímero têm que ocupar a mesma área superficial sobre as partículas as partículas podem se contrair apenas na direção perpendicular em relação à superfície das partículas. Isso faz com que as cadeias do polímero assumam uma conformação “achatada” ao invés da conformação aleatória. Como resultado o polímero encontra-se estirado sobre a superfície da partícula causando uma tensão compressiva sobre a partícula. O polímero ao redor da partícula encontra-se assim em um estado de menor mobilidade molecular e conseqüentemente menor mobilidade que o polímero presente no restante da matriz [73].

A formação de defeitos na interface polímero-partícula é uma função da magnitude das tensões geradas durante a evaporação do solvente.

Os conceitos relacionados ao desenvolvimento dos efeitos não ideais em membranas poliméricas são semelhantes aos utilizados no desenvolvimento de recobrimentos. Quando aplicados a um substrato o recobrimento pode apresentar tensões geradas pela evaporação do solvente presente na mistura ou pela presença de umidade. Estas tensões tendem a

ser aliviadas pelo descolamento do recobrimento do substrato em que ele foi aplicado[78][79].

A tensão necessária para que ocorra este descolamento é uma função entre outras coisas da espessura do recobrimento. Quanto menor a espessura do recobrimento maior a tensão necessária para removê-lo do substrato.

Da mesma maneira, uma solução polimérica pode apresentar tensões residuais quando aplicada a um substrato como uma placa de vidro. Estas tensões são uma consequência da rápida evaporação do solvente e da limitação do processo de contração da membrana devido à presença do substrato. Considera-se que a contração ocorra preferencialmente na direção perpendicular a superfície do substrato.

Em membranas de matriz mista a superfície da carga tende a diminuir a mobilidade do polímero ao seu redor, além disso, a evaporação do solvente também contribui para a redução da mobilidade. O resultado desta redução de mobilidade é que o polímero não tem tempo suficiente para relaxar e fica num estado estirado gerando fortes tensões residuais. Croll propôs modelos que relacionam a tensão residual de recobrimentos aplicados a substratos com a fração de solvente e de polímero [80][81]. Os modelos consideram que a formação de tensões se inicia no ponto de solidificação da membrana.

$$\sigma_R = \frac{E}{3(1-\vartheta)} \frac{\phi_S - \phi_R}{(1-\phi_R)} \quad (2.27)$$

Em que:

E é o módulo do polímero.

σ_R é a tensão residual na membrana.

ϕ_S é a fração volumétrica do solvente no ponto de solidificação.

ϕ_R é a fração volumétrica do solvente na membrana seca.

ϑ é o coeficiente de Poisson do polímero.

Considerando uma fração volumétrica de 20% de solvente no ponto de solidificação e aproximadamente 10% na membrana seca os valores encontrados de tensão residual são 190 MPa e 217 MPa para as membranas de polímero puro e membranas de matriz mista respectivamente. A tensão residual em membranas de matriz mista foi calculada através da Equação 24 utilizando-se o valor do módulo de um vidro igual a 87 GPa [73].

$$\sigma_R = \frac{E_c}{3(1-\theta)} \frac{\left(\frac{\phi_S}{1-\phi_S} - \frac{\phi_R}{1-\phi_R} \right)}{\left(1 + \frac{\phi_S}{1-\phi_S} - \frac{\phi_P}{1-\phi_P} \right)} \quad (2.28)$$

Em que:

E_c é o módulo do compósito.

ϕ_P é a fração volumétrica da partícula.

Os valores obtidos não são suficientes para causar o rompimento de cadeias poliméricas, mas já são suficientes, por exemplo, para romper interações formadas por silanos e o polímero. Valores reportados para estas interações interfaciais são de 30 MPa. Em trabalho anterior deste grupo o valor estimado para a tensão de descolamento da interface polímero-partícula em nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio foi estimado através das curvas de tração em 20 MPa [82][83]. Assim, fica claro que as tensões geradas no processo de evaporação do solvente são suficientemente fortes para romper interações interfaciais mesmo que ocorra a modificação química da superfície da zeólita.

A Figura 2.20 ilustra o mecanismo de rompimento da interface polímero-partícula durante a evaporação do solvente na formação de membranas. Como o processo de contração ocorre preferencialmente no eixo perpendicular a superfície do substrato (eixo-z) as tensões geradas podem ser aliviadas pela redução da distância entre as partículas. Por outro

lado os pares de partículas que estiverem localizadas nas direções paralelas a superfície do substrato (eixos x e y) têm sua movimentação restringida pelo substrato, assim a tensão se concentra e atinge valores superiores a tensão interfacial.

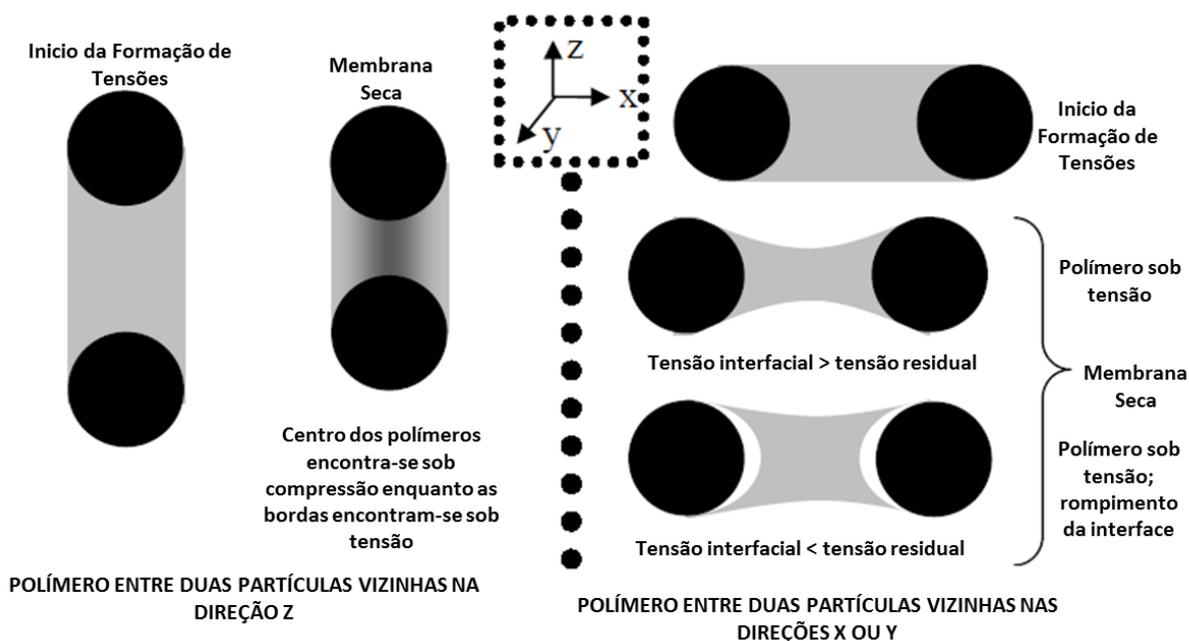


Figura 2.20: Figura ilustrando o processo de formação de tensões e rompimento da interface polímero-partícula em membranas de matriz mista [73].

A ocorrência ou não das tensões residuais é uma função da mobilidade molecular do polímero durante o processo de evaporação do solvente. Obviamente esta mobilidade diminui na medida em que o solvente evapora. O início do processo de concentração de tensões se inicia quando a T_g do polímero é maior do que a temperatura ambiente. Isso explica porque polímeros borrachosos (baixa T_g) formam membranas de matriz mista com uma boa interação interfacial entre as fases. Além disso, a magnitude destas tensões residuais é uma função do módulo de elasticidade do polímero o que significa que polímeros menos rígidos dentre os polímeros vítreos rígidos seriam mais apropriados para aplicação em membranas de matriz mista.

Baseado nestes conceitos Mahajan propôs uma maneira de desenvolver membranas de matriz mista utilizando-se polímeros vítreos com valores de Tg intermediários ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) [70][72][84]. Dessa maneira torna-se possível preparar as membranas em temperaturas acima da Tg do polímero aumentando a mobilidade das cadeias durante o processo de evaporação do solvente. Além disso, utilizando-se solventes de alto ponto de ebulição como o NMP é possível controlar melhor a velocidade de evaporação do solvente. Os resultados mostraram uma melhoria nas propriedades finais obtidas além de indicarem que mesmo com esta metodologia a compatibilidade entre as fases ainda é muito importante. A combinação do tratamento superficial da zeólita e da evaporação lenta do solvente resultou em resultados ainda melhores de seletividade, porém com alguns indícios da ocorrência de matriz rigidificada. O principal resultado obtido por Mahajan foi o desempenho além dos valores previstos pela “upperbound line”. Moore utilizou metodologias semelhantes e obteve resultados satisfatórios em termos de separação, porém muitas das membranas apresentaram efeitos não ideais, principalmente a matriz rigidificada [63][66][73].

Além dos trabalhos citados até aqui outros trabalhos envolvendo o desenvolvimento de membranas de matriz mista foram publicados na literatura [6][7][19][86]-[92]. Alguns destes trabalhos serão apresentados aqui com intuito de exemplificar as dificuldades envolvidas no processo de preparação das MMMs e obtenção de membranas com as propriedades desejadas.

Li Y. e colaboradores [93] prepararam membranas de matriz mista de poli(étersulfona)/zeólita A utilizando-se do mesmo protocolo de formação da membrana sugerido por Moore, isto é, altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico. Os resultados indicaram a ocorrência de dois efeitos não ideais, a formação de matriz rigidificada e o bloqueio parcial dos poros da zeólita. Foram utilizadas 3 zeólitas diferentes contendo poros com diâmetros diferentes a zeólita 3A (3Å), 4A (3,8Å) e 5A (4,5Å). Como consequência destes dois efeitos não ideais ocorre a redução da permeabilidade de todos os gases com a incorporação das zeólitas. Além

disso, as propriedades de separação da zeólita 5A foram melhores que as propriedades das demais zeólitas utilizadas o que é inesperado levando-se em consideração o tamanho dos poros de cada zeólita em relação ao tamanho dos gases. Apesar da eficiência na produção de membranas livres de defeitos o protocolo utilizado pelos autores levou a criação de efeitos interfaciais e de bloqueio dos poros da zeólita.

Pechar T. W. e colaboradores [87] incorporaram a zeólita L a uma poliimida. Para melhorar a compatibilidade entre as fases, a zeólita foi tratada com um agente de compatibilização amino silano. Os resultados indicaram que o tratamento superficial foi efetivo na eliminação de defeitos na interface polímero/zeólita o que foi confirmado através de ensaios de permeação de He. Além disso, foi observado um aumento na permeabilidade a O_2 e N_2 , um resultado esperado levando em consideração o tamanho dos poros da zeólita em relação ao tamanho dos gases. Por outro lado as permeabilidades a dois gases, o CO_2 e o CH_4 diminuíram, o que segundo os autores é uma indicação do bloqueio dos poros da zeólita pela presença do silano.

Em um segundo trabalho, Li Y. e colaboradores [94] modificaram as 3 zeólitas do tipo A para melhorar a compatibilidade das mesmas com a PES. Os resultados mostraram que as membranas preparadas com as zeólitas modificadas apresentaram maior permeabilidade do que as membranas preparadas com zeólitas sem tratamento. Segundo os autores a presença do silano diminuiu o efeito de bloqueio dos poros da zeólita. Ainda assim, foi observada uma diminuição na permeabilidade de todos os gases com a incorporação das zeólitas o que indica a ocorrência de efeitos não ideais. Por outro lado, com a incorporação de altos teores de zeólita a permeabilidade da membrana sofreu um aumento.

Husain S. e Koros W. J. [7] utilizaram dois tratamentos superficiais na zeólita HSSZ-13 para a preparação de membranas de fibra oca de PEI/HSSZ-13. Os tratamentos utilizados foram a silanização da zeólita e a substituição de parte dos grupos hidroxila da superfície da zeólita por cadeias orgânicas através de reagentes de Grignard. Os resultados

mostraram que a incorporação de silanos a superfície da zeólita não foi eficiente na eliminação de defeitos na interface polímero/zeólita o que resultou em propriedades muito abaixo do desejado. Os resultados foram atribuídos a presença de solventes na interface entre o polímero e a zeólita. Por outro lado a segunda modificação resultou em aumentos de seletividade, para o par CO_2/CH_4 a seletividade ideal aumentou 17%.

Sen D. e colaboradores [95] incorporaram zeólita 4A ao policarbonato utilizando-se um agente orgânico para melhorar a compatibilidade das zeólitas. A seletividade ideal de diversos pares de gases se mostrou maior com incorporação das zeólitas. Além disso, a compatibilização se mostrou eficiente na melhoria das propriedades da membrana. Por outro lado há uma forte evidência de formação de matriz rigidificada o que leva a redução na permeabilidade de todos os gases pela incorporação da zeólita.

Liu J. e colaboradores [96] prepararam membranas de matriz mista utilizando-se uma poliimida (6FDA-DAM) e a zeólita ZSM-5. As zeólitas foram tratadas com o mesmo reagente de Grignard do trabalho de Husain. Neste trabalho as membranas foram desenvolvidas para a separação de isômeros de butano. Os resultados mostraram boa adesão entre as fases, porém nenhum aumento na capacidade de separação do polímero pela incorporação das zeólitas, o que foi atribuído ao tipo de zeólita utilizada.

Zornoza B. e colaboradores [97] desenvolveram membranas de matriz mista de Matrimid e Udel e esferas de sílica mesoporosas. Novamente determinou-se a ocorrência da matriz rigidificada, porém neste caso foram observados aumentos de seletividade real de até 48% com a incorporação das partículas. Apesar das propriedades satisfatórias é importante frisar que a utilização das esferas de sílica requer tratamento químico ou de calcinação para remoção de impurezas e obtenção da porosidade desejada.

Ward J. K. e Koros W. J. [98] preparam membranas de matriz mista de PDMC/zeólita SSZ-13. Foram preparadas membranas a partir de zeólitas com e sem tratamento superficial. As membranas preparadas a partir da

zeólita sem tratamento apresentaram seletividade menor que a seletividade do polímero puro. Por outro lado o tratamento superficial levou a formação de membranas com seletividade 9% superior a seletividade do polímero puro.

Alguns dos métodos de preparação apresentados até aqui representam avanços no desenvolvimento de membranas de matriz mista, porém ainda são considerados complexos e muitas vezes não apresentam os resultados desejados. Dessa maneira o desafio de se desenvolver membranas de matriz mista persiste justificando o desenvolvimento de novos materiais e métodos para obtenção de membranas com as propriedades desejadas.

Recentemente o desenvolvimento das ZIFs (zeolitic imidazolate framework) abriu caminho para a continuação das pesquisas no desenvolvimento de MMMs. As ZIFs são formadas por aglomerados de íons metálicos interligados por imidazólios de maneira a gerar uma estrutura porosa semelhante à estrutura das zeólitas inorgânicas. A presença dos imidazólios é considerada uma grande vantagem em relação à compatibilidade da carga com o polímero o que permitiria o desenvolvimento de membranas de matriz mista utilizando-se métodos convencionais de preparação de membranas. Da mesma forma que podem ser considerados uma vantagem os imidazólios podem gerar limitações às aplicações destes materiais devido a sua flexibilidade que pode alterar o tamanho de seus poros permitindo a absorção e passagem de gases que deveriam a princípio ser retidos pela carga.

Zhang C. e colaboradores [62] reportaram aumentos de até 150% na seletividade C_3H_6/C_3H_8 com a incorporação de ZIF-8 a 6FDA-DAM. Os resultados evidenciaram a flexibilidade da estrutura da ZIF-8 já que os dois gases têm, diâmetro cinético superior a abertura nominal da ZIF-8.

Perez E. V. e colaboradores [59] adicionaram MOF-5 a Matrimid e não obtiveram grandes aumentos de seletividade ideal para os pares de gases estudados, porém a seletividade real foi favorecida em relação ao CH_4 devido a sua baixa solubilidade na carga.

Dai Y. e colaboradores [61] obtiveram aumentos próximos a 20% na seletividade ideal CO_2/N_2 de fibras de Ultem/ZIF-8. Este aumento de seletividade está bastante próximo do valor obtido para as membranas planas apresentadas neste trabalho.

3 Materiais e Métodos:

3.1 Materiais

2-Methylimidazole zinc salt - Basolite[®] Z1200 (BASF) foi adquirido junto a Sigma-Aldrich – USA. Conhecido por ZIF-8 possui a seguinte fórmula química: $C_8H_{12}N_4Zn$. Sua abertura é de 3,4Å com canais entre as aberturas de 11,2Å. Sua massa molecular é igual a 229,6 g/mol e sua densidade igual a 0,95g/cm³. A estrutura da ZIF-8 é mostrada na Figura 3.1.

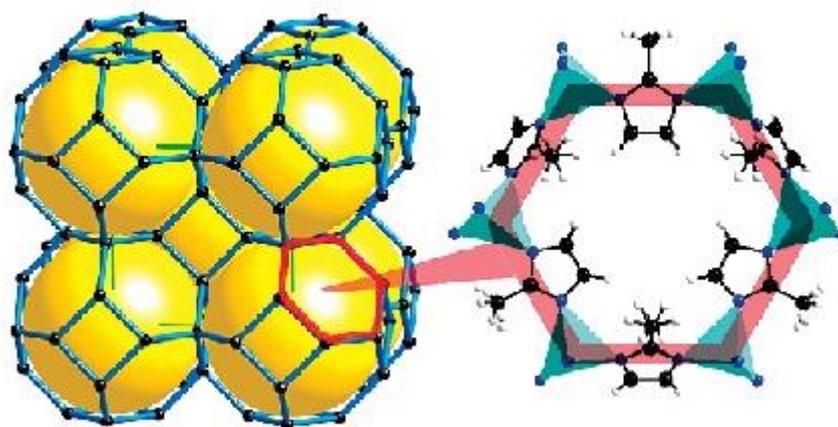


Figura 3.1: Estrutura da ZIF-8 (esquerda) e ampliação de um poro (direita).

Poli-éterimida Ultem 1000 da Sabc Innovative Plastics foi utilizado como matriz para preparação das membranas. A sua temperatura de transição vítrea (T_g) é igual 217°C e sua densidade é 1,27g/cm³. A estrutura química do polímero é mostrada na Figura 3.2.

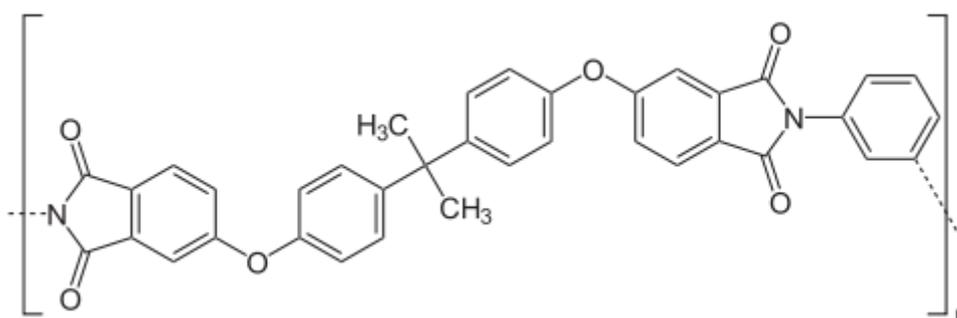


Figura 3.2: Estrutura da Poliéterimida.

3.2 Solventes

Triclorometano (Clorofórmio) e diclorometano foram obtidos junto a Sigma Aldrich e utilizados para a dissolução do polímero e dispersão das partículas de ZIF-8.

3.3 Gases

Os gases utilizados para ensaios de permeação e sorção foram comprados junto a Air Liquide ou Air Gas com pureza de 99,999% para o CO₂ e N₂ e 99,99% para o CH₄.

3.4 Preparação das Membranas

Para preparação das membranas de Ultem 1000 o polímero foi dissolvido no solvente para formação de uma solução de concentração entre 20 e 25%. No caso das membranas de matrix mista as partículas de ZIF-8 foram dispersas no solvente através de um ultra-som de potência por 5 minutos. À suspensão obtida foi adicionado o polímero. A mistura foi então agitada por 48h em um agitador de rolos para a completa dissolução do polímero. Em alguns casos utilizou-se nitrogênio para aumentar a concentração da solução obtida. Foram preparadas soluções de 0 a 30% em massa de ZIF-8.

A preparação das membranas foi realizada através do espalhamento da solução (solution casting) sobre uma placa de vidro utilizando-se uma faca de faces paralelas (casting knife) para controle da espessura final das membranas. O sistema foi disposto dentro de uma glove bag que teve seu interior purgado com nitrogênio para remoção da umidade e depois saturado com o mesmo solvente utilizado na dissolução do polímero. O período de saturação da glove bag foi de 4 horas e o tempo de evaporação do solvente foi de pelo menos 24 horas.

3.5 Tratamento térmico das membranas

O tratamento térmico para remoção do solvente residual foi realizado em estufa a vácuo. A temperatura máxima utilizada foi de 100°C. Em um primeiro conjunto de membranas a temperatura foi aumentada lentamente de 30 a 100°C e depois mantida por um período de 24h. Num segundo conjunto de membranas a temperatura foi mantida em 100°C por um período de até 7 dias para garantir uma maior remoção do solvente residual.

3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Devido a influência do solvente residual na estrutura e nas propriedades do polímero e na efetividade da remoção do solvente foi realizado ensaio de DSC nos materiais estudados para a determinação da Tg das membranas. Os ensaios foram realizados em um equipamento TA Q2000 de acordo com o seguinte protocolo:

- Aquecimento de 30 a 250°C com uma taxa de 10°C/min e manutenção nesta temperatura por 3 minutos.
- Resfriamento de 250 a 30°C a uma taxa de 40°C/min.
- Aquecimento de 30 a 250°C a uma taxa de 10°C/min.

Devido a possível liberação de solventes foi utilizado um fluxo de nitrogênio de 100ml/min para garantir a integridade do equipamento. Além disso, um pequeno furo na tampa da panelinha garantiu que o solvente liberado da amostra não se acumulasse dentro dela.

3.7 Difração de Raios-X

A caracterização estrutural das partículas de ZIF-8 e das membranas de matriz mista foi realizada através de um difratômetro Rigaku Geiger Flex com radiação de Cu com varreduras de 2θ entre 2 e 45°.

3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia das membranas e dispersão das partículas de ZIF-8 foi realizada em um microscópio eletrônico Phillips XL30 do tipo FEG. As amostras foram fraturadas utilizando-se nitrogênio líquido e as superfícies de fratura foram analisadas.

3.9 Ensaios de Permeação

A permeabilidade das membranas a CO_2 , N_2 e CH_4 foi determinada através de ensaios de permeação utilizando-se uma célula de permeação a volume constante/pressão variável realizados a 35°C. O sistema consiste em uma célula de metal onde a amostra é disposta. Uma variação de pressão conhecida é aplicada a uma das faces da amostra (upstream) e a pressão na face oposta (downstream) é registrada em função do tempo através de um transdutor de pressão. Antes do ensaio todo sistema é evacuado por um período mínimo de 48 horas e a amostra é disposta entre fitas de alumínio que formam uma máscara que atua como uma vedação. O resultado obtido é a taxa de permeação em unidades de torr/s que é transformada em permeabilidade (Barrer) através da equação abaixo:

$$\begin{aligned}
 \text{Permeab.} = & \frac{dp}{dt} \left(\frac{\text{torr}}{\text{s}} \right) \times \frac{\left(\frac{101325\text{Pa}}{760\text{torr}} \right) V_D(\text{m}^3)}{\left(8,314 \frac{\text{Pa.m}^3}{\text{mol.K}} \right) T(\text{K})} \times \\
 & \left\{ \frac{\left(8,314 \cdot 10^6 \frac{\text{Pa.cm}^3(\text{STP})}{\text{mol.K}} \right) (273,15\text{K})}{(1\text{atm}) \left(\frac{101325\text{Pa}}{1\text{atm}} \right)} \right\} \times \\
 & \frac{l(\text{cm}) \left(\frac{14,696\text{psia}}{76\text{cmHg}} \right)}{A(\text{cm}^2) p_f(\text{psia})} \times \frac{1 \cdot 10^{10} \text{Barrer}}{\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Em que:

dp/dt é a taxa de permeação em torr/s.

V_D é o volume da parte inferior da célula de permeação em metros cúbicos.

T é a temperatura do ensaio em Kelvin

l é a espessura da amostra em centímetros.

A é a área da amostra em centímetros quadrados.

p_f é a pressão na face superior da membrana em psia.

Os valores em parênteses são fatores de conversão.

3.10 Ensaio de Sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em um equipamento que utiliza o princípio da queda de pressão (pressure decay technique sorption). Neste ensaio o equipamento é formado por dois compartimentos chamados de pulmão ou reservatório e compartimento da amostra. Inicialmente o

pulmão é preenchido com uma certa quantidade de gás até atingir a pressão desejada. Após a pressão no pulmão se estabilizar (aprox.15 minutos) a válvula entre o pulmão e a amostra é aberta e rapidamente fechada permitindo a passagem do gás à amostra. O ensaio termina com a estabilização da pressão na amostra. Usualmente o tempo de estabilização é de pelo menos 6 horas podendo variar de acordo com o gás.

A tendência do ensaio é que parte do gás que passa do pulmão à amostra seja sorvida pelo polímero causando uma pequena queda de pressão após a expansão do gás para a amostra.

O resultado final esperado é a concentração de material sorvido no equilíbrio que é calculada através de um simples balanço molar:

$$n_T = - \left\{ \left[\left(\frac{V_P}{R \times 14,5038 \frac{\text{psi}}{\text{bar}} \times (T+273,15\text{K})} \right) \times \left(\left(\frac{P_{P,F}}{Z_{P,F}} \right) - \left(\frac{P_{P,I}}{Z_{P,I}} \right) \right) \right] + \left[\left(\frac{V_A}{R \times 14,5038 \frac{\text{psi}}{\text{bar}} \times (T+273,15\text{K})} \right) \times \left(\left(\frac{P_{A,F}}{Z_{A,F}} \right) - \left(\frac{P_{A,I}}{Z_{A,I}} \right) \right) \right] \right\} \quad (3.2)$$

Em que:

R é a constante dos gases perfeitos em $\text{cm}^3 \cdot \text{bar} / \text{mol} \cdot \text{K}$.

V_i é o volume dos compartimentos em centímetros cúbicos.

P_{ij} é a pressão nos compartimentos em psi.

Z_{ij} é o fator de compressibilidade do gás.

O índice i representa o compartimento da amostra (A) e o pulmão (P).

O índice j representa os estágios inicial (I) e final (F) do ensaio de sorção.

Após a estabilização da pressão da amostra o ensaio é interrompido e a pressão no pulmão é aumentada, para o início de ensaio com outra pressão inicial. São utilizadas ao menos 8 pressões diferentes para a determinação na isoterma de sorção que é obtida pelo ajuste dos dados obtidos ao modelo de sorção em modo duplo.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização Preliminar da ZIF-8

A Figura 4.1 mostra a morfologia da ZIF-8. Como já foi descrito na literatura as partículas de ZIF-8 apresentam diâmetro aproximado entre 50-150nm e uma morfologia um pouco irregular se comparada a morfologia de algumas nanopartículas [57]. Pode-se observar que as partículas tendem a formar aglomerados.

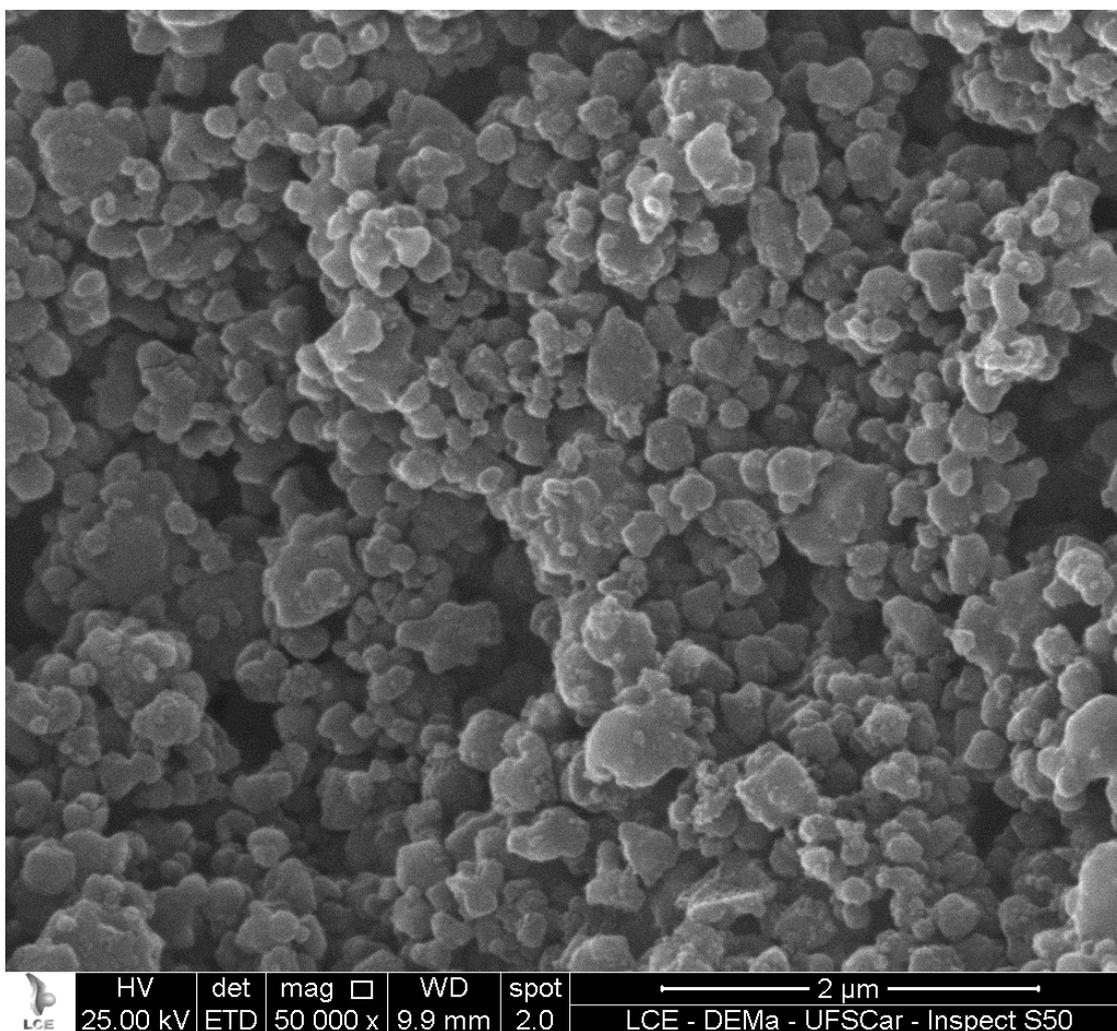


Figura 4.1: Morfologia das partículas de ZIF-8.

A Figura 4.2 mostra o difratograma de Raios-X da ZIF-8 utilizada neste trabalho. Fica clara a presença de um pico em $2\theta = 7,46^\circ$ que representa o plano (011) principal referência da estrutura sodalita da ZIF-8 [58].

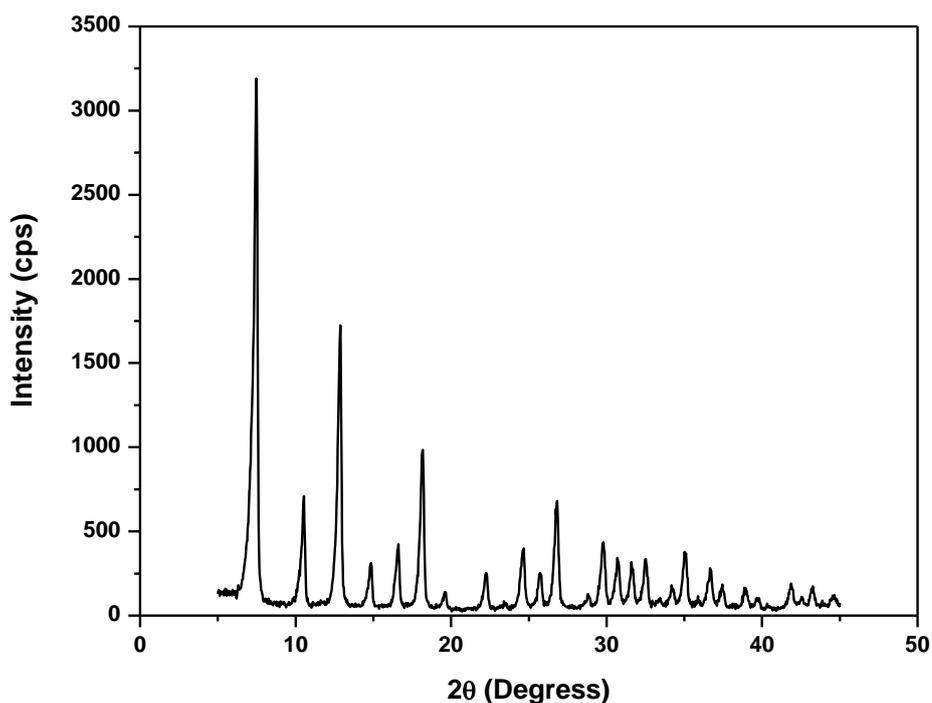


Figura 4.2: Difratograma de Raios-X da ZIF-8.

A Figura 4.3 mostra as curvas de sorção da ZIF-8. Fica evidente a impressionante capacidade da ZIF-8 de sorver todos os gases estudados principalmente o CO_2 e o CH_4 mesmo se comparada a outras zeólitas inorgânicas. O fato da ZIF-8 sorver CH_4 e N_2 é um resultado inesperado levando em consideração o tamanho dos gases em relação ao tamanho da abertura da ZIF-8. Em altas pressões a concentração de gás sorvido no equilíbrio na ZIF-8 equivale aos valores reportados para a Zeólita 4A e para a zeólita HSSZ-13 que são zeólitas com tamanho de poro igual a $3,8\text{\AA}$ equivalente ao diâmetro cinético do metano e maior que o diâmetro do nitrogênio [73]. Este é um forte indicativo da flexibilidade da carga sugerida por vários autores. Segundo estes trabalhos os grupos orgânicos

responsáveis por determinar o tamanho da abertura na ZIF-8 possuem mobilidade que seria responsável pelo aumento da abertura e possibilidade de adsorção de gases maiores do que a abertura nominal [51][53][55]. Apesar deste conceito ainda ser controverso pela dificuldade em caracterizá-lo é possível afirmar que o comportamento observado nas curvas de sorção deve afetar fortemente a seletividade da ZIF-8 e conseqüentemente das membranas de matriz mista. Este efeito será observado claramente quando a caracterização das propriedades de transporte das membranas for analisada e principalmente quando forem discutidas as propriedades de transporte da ZIF-8.

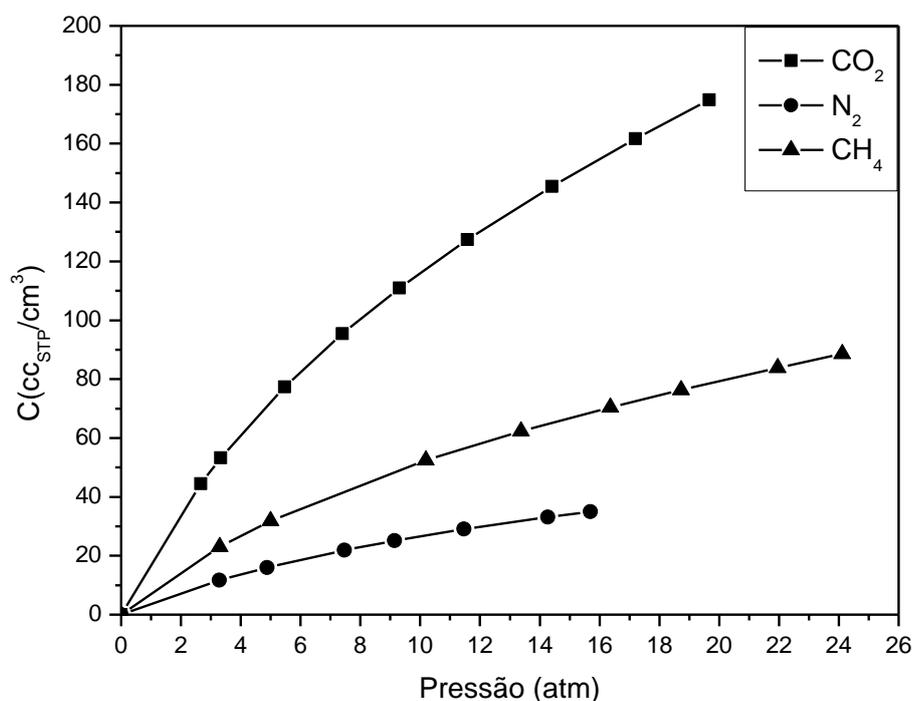


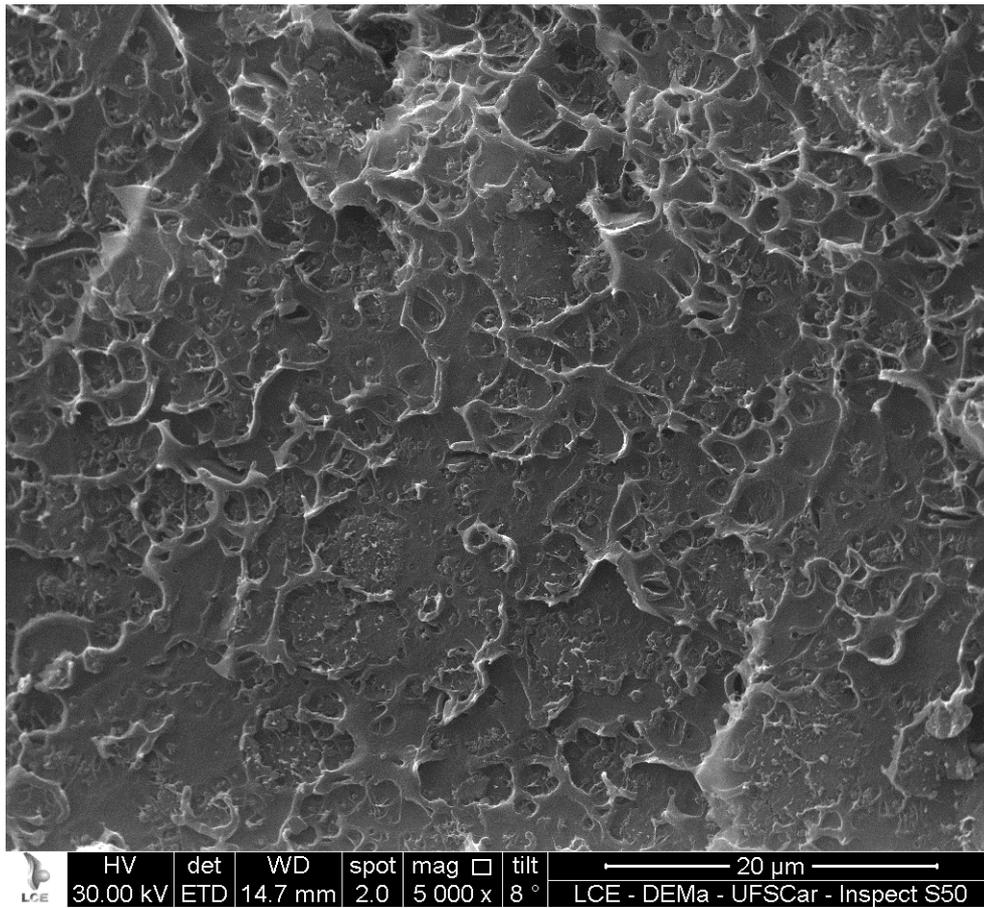
Figura 4.3: Curvas de Sorção da ZIF-8.

4.2 Caracterização das Membranas de Matriz Mista

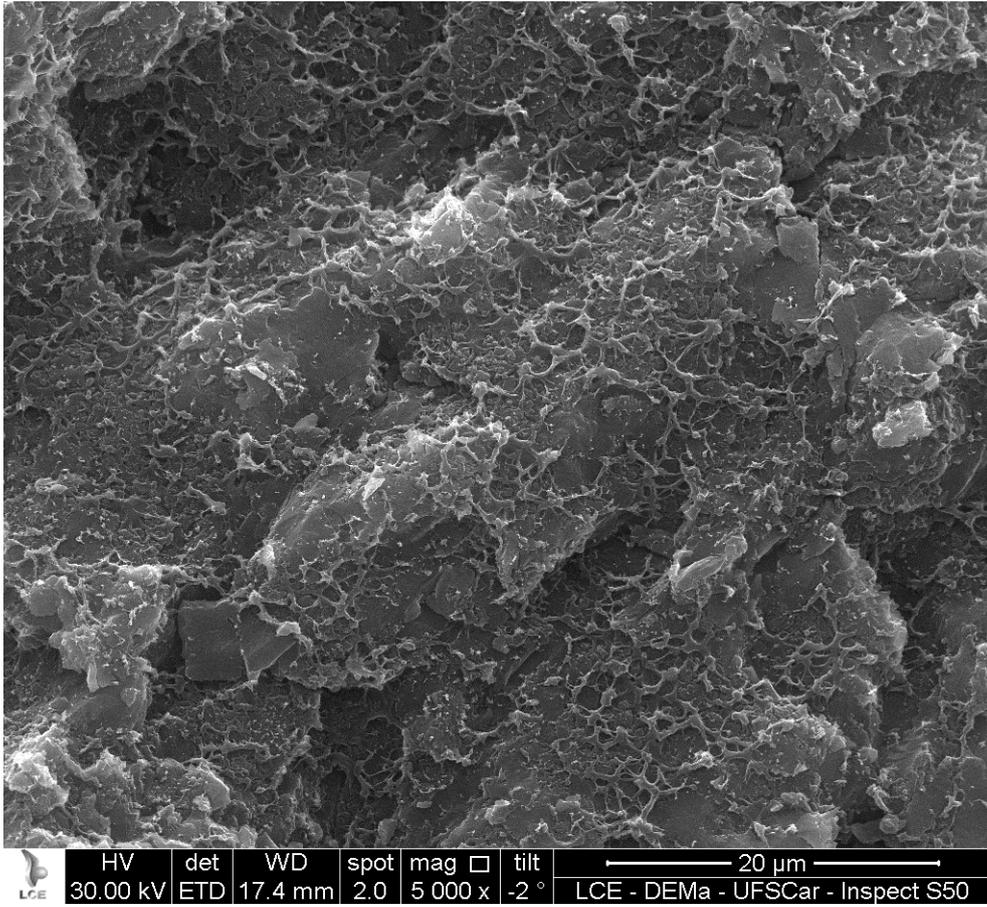
4.2.1 Caracterização Morfológica das membranas

As Figuras 4.4a-d mostram a morfologia das membranas desenvolvidas neste trabalho. As Figuras 4.4a e 4.4b mostram uma imagem mais aberta da superfície de fratura (área de seção) das amostras. Através destas imagens não é possível notar a presença de grandes defeitos ou aglomerados que podem vir a prejudicar as propriedades de transporte a gases das membranas. Nas Figuras 4.4c e 4.4d são mostradas imagens mais aproximadas da superfície de fratura. Nestas imagens, os círculos vermelhos indicam as partículas presentes nas membranas. Novamente as partículas encontram-se relativamente bem dispersas e distribuídas.

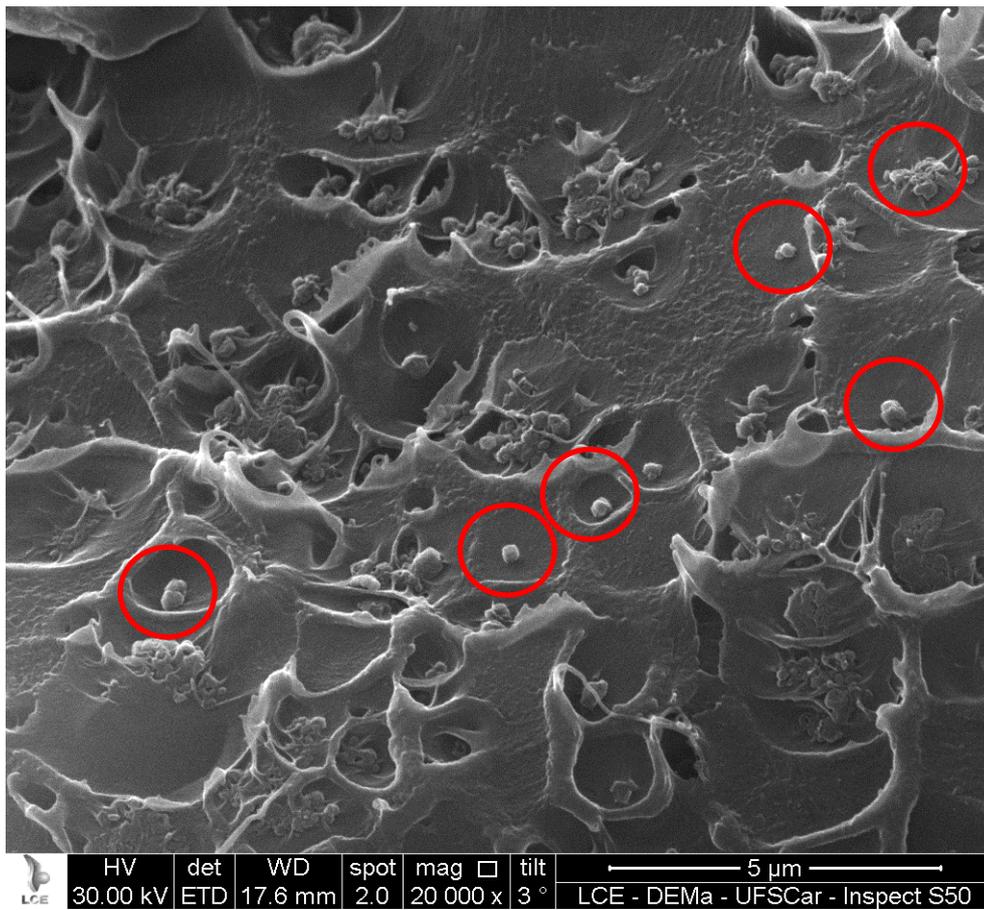
Através das imagens obtidas não é possível observar a existência de defeitos na interface polímero-partícula, isto é, a morfologia sieve-in-cage. Como discutido anteriormente esta morfologia é facilmente encontrada em membranas de matriz mista quando se incorpora uma partícula inorgânica a polímeros vítreos de alta Tg. A grande vantagem associada a incorporação das ZIFs é a melhoria da seletividade do polímero evitando a formação de defeitos não ideais. Dessa forma as imagens indicam que um dos objetivos do trabalho foi atingido com a obtenção de membranas que não apresentam defeitos na interface polímero-fase dispersa.



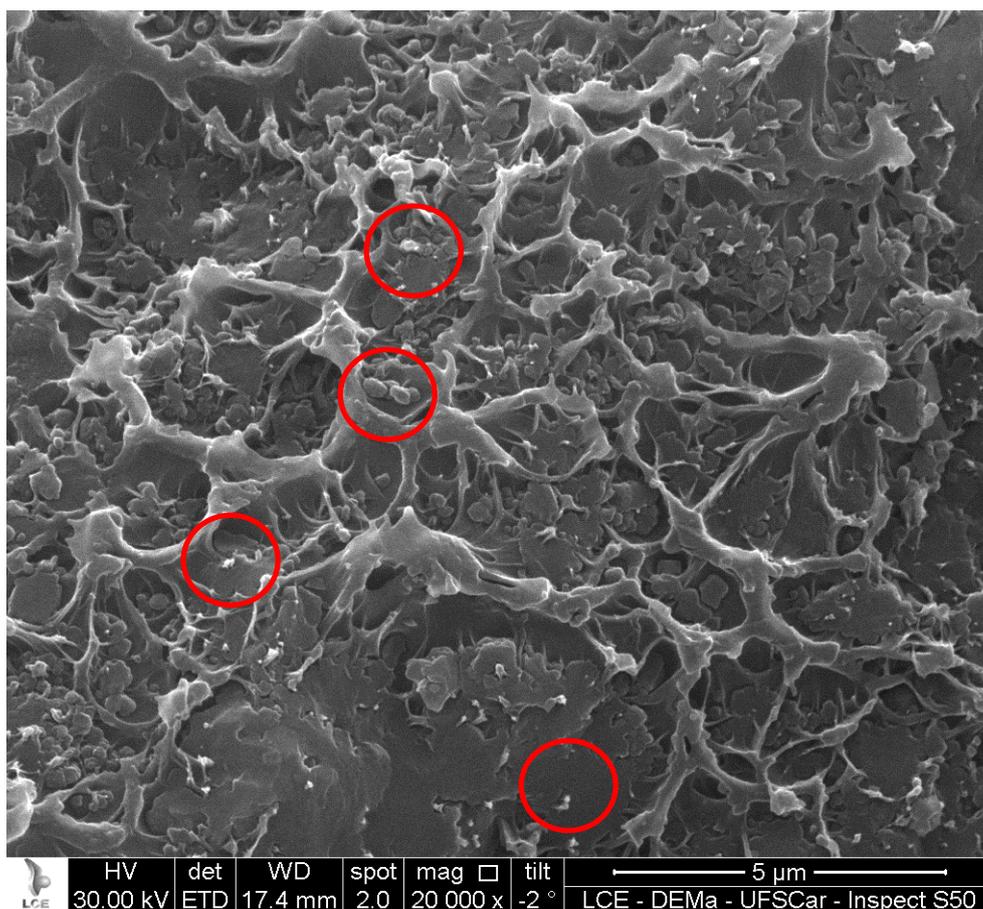
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.4: Micrografias mostrando a morfologia das membranas de matriz mista desenvolvidas neste trabalho. (a) e (c) UZ10; (b) e (d) UZ30.

4.2.2 Determinação da Temperatura de Transição vítrea das membranas

A temperatura de transição vítrea das membranas desenvolvidas foi determinada através da análise de DSC. O objetivo principal foi determinar a eficiência do tratamento térmico na remoção do solvente e como a T_g do polímero é afetada pela presença do solvente residual.

Durante a preparação das membranas houve uma limitação na temperatura máxima de tratamento das amostras. Temperaturas acima de 100°C levavam à formação de membranas defeituosas que apresentavam grande dificuldade de serem testadas nos ensaios de permeação. Para

garantir a completa remoção do solvente o tempo de tratamento térmico foi ampliado em relação ao tempo usualmente utilizado para a preparação de membranas de PEI. Assim, considera-se importante a determinação da T_g como uma forma de avaliar a influência de solvente residual nas propriedades das membranas.

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos durante o primeiro (T_{g1}) e o segundo (T_{g2}) aquecimentos.

Tabela 4.1: Resultados de DSC mostrando os valores de T_g das membranas estudadas neste trabalho.

Amostra	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
Ultem	206	215
UZ10	206	216
UZ30	215	219

Os resultados mostram que para o polímero puro e para a amostra com 10%*m/m* de ZIF-8 a T_{g1} é um pouco menor que o valor descrito na literatura (215-217°C) para a poliéterimida. Isto indica que pode haver algum solvente residual ainda nas amostras. Já a amostra com 30%*m/m* apresenta uma T_g maior que as outras amostras o que pode ser considerado um indicativo da influência das partículas na T_g do polímero. Já os valores de T_{g2} estão dentro dos valores previstos para a poliéterimida indicando que todo o solvente foi removido quando a temperatura excedeu a T_g do polímero. Além disso, a influência das partículas na T_g da amostra UZ30 é menor o que indica que o tratamento térmico acima da T_g pode estar promovendo a relaxação das cadeias. Através do modelo de Kelly Bueche (Equação 4.1) pode-se calcular a fração volumétrica de solvente em uma amostra baseando-se apenas nas T_g s dos constituintes [85]. Os cálculos feitos para estas amostras indicam uma fração volumétrica igual a 0,01 (1% *v*), o que significa que a maior parte do solvente foi removida. Dessa forma estima-se que as propriedades de transporte não serão influenciadas pela presença de solvente residual.

$$Tg = \frac{[c\phi_P + \alpha_S(1-\phi_P)Tg_S]}{[c\phi_P + \alpha_S(1-\phi_P)]} \quad (4.1)$$

Onde:

$$c = 4,8 \times 10^{-4} K^{-1},$$

ϕ_P é a fração volumétrica de polímero,

Tg_P e Tg_S são as Tgs do polímero e do solvente,

α_S é o coeficiente de expansão térmica do solvente (aprox.. $1 \times 10^{-3} K^{-1}$).

4.2.3 Caracterização das Propriedades de Transporte a Gases das Membranas

4.2.3.1 Sorção

Ensaio de sorção foram realizados na amostra com 30% m/m de ZIF-8. A Figura 4.6 mostra as curvas de sorção da membrana de matriz mista comparada a dados reportados por Moore para a poliéterimida [73]. Os resultados obtidos se ajustam ao modelo de sorção de modo-duplo. Fica claro um aumento na concentração de gás sorvido no equilíbrio com a incorporação da ZIF-8 na matriz polimérica. O aumento pode ser notado para os três gases. Estes dados seguem o mesmo comportamento observado para ZIF-8 que como foi discutido anteriormente tem uma forte tendência de absorver os três gases utilizados. A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos através do ajuste dos dados ao modelo de sorção de modo duplo comparados a valores reportados na literatura para poliéterimida. Os resultados mostram um aumento principalmente no valor da constante de Langmuir (C_H) com a incorporação da ZIF-8. Além disso, houve uma redução no valor da afinidade (b) entre o gás e a matriz polimérica. A constante de Langmuir (C_H) aumenta com a diminuição no tamanho do gás, seguindo a sequencia $CO_2 > N_2 > CH_4$. Já a afinidade é também uma função

da condensabilidade do gás seguindo a sequência $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. Fica claro que a poliéterimida apresenta uma alta seletividade CO_2/N_2 durante o processo de sorção. O valor de seletividade CO_2/N_2 é extremamente alto quando comparado ao valor para o par CO_2/CH_4 o que é uma consequência não só da diferença de tamanho, mas também da condensabilidade dos dois gases. A incorporação da ZIF-8 reduz drasticamente a seletividade CO_2/N_2 e também causa uma pequena redução na seletividade CO_2/CH_4 . Este efeito é uma consequência da alta solubilidade tanto do N_2 como do CH_4 na ZIF-8. Esta redução substancial na seletividade terá consequências na capacidade de separação das membranas que será discutida posteriormente.

Tabela 4.2: Valores de k_d , C_H e b obtidos através do ajuste dos dados de sorção ao modelo de sorção em modo-duplo

Sorção									Seletividade (S_i/S_j)	
Ultem									Ultem	
CO_2			N_2			CH_4			CO_2/CH_4	CO_2/N_2
k_d	C_H	b	k_d	C_H	b	k_d	C_H	b	4,2	14,9
1,04	17,3	0,36	0,05	5,2	0,034	0,17	5,83	0,21		
UZ30									UZ30	
CO_2			N_2			CH_4			CO_2/CH_4	CO_2/N_2
k_d	C_H	b	k_d	C_H	b	k_d	C_H	b	3,12	6
1,7	20	0,36	0,18	12	0,05	0,5	12	0,1		

É previsto que a solubilidade de um gás em membranas de matriz mista deve seguir um comportamento aditivo em relação às propriedades das duas fases segundo a Equação 28 [73].

$$S_{\text{MMM}} = \phi_P S_P + \phi_{\text{ZIF-8}} S_{\text{ZIF-8}} \quad (4.2)$$

A Figura 4.5 mostra o resultado da aplicação da equação 28 acima levando em consideração os dados obtidos neste trabalho para a sorção de N_2 , CH_4 e CO_2 na ZIF-8. Fica evidente que os valores experimentais obtidos

estão bem abaixo dos valores previstos pela regra da aditividade. Resultado semelhante foi obtido por Moore e foi atribuído a problemas no processo de sorção nas zeólitas [73]. Os detalhes relacionados aos problemas no processo de sorção não foram discutidos, mas podem ter relação com a presença de solvente residual na superfície da zeólita ou a presença de outros contaminantes.

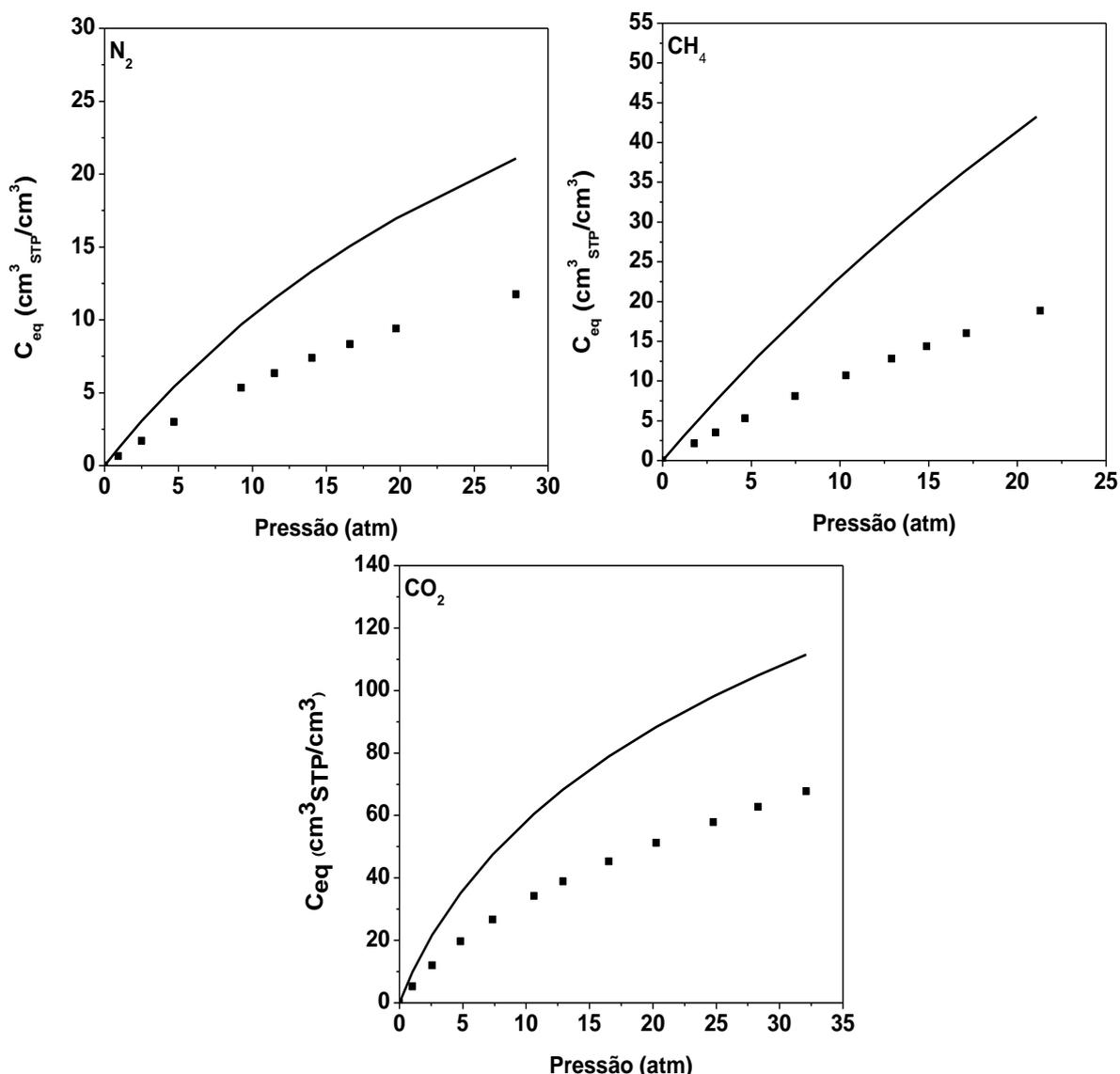


Figura 4.5: Comparação entre os valores de sorção previstos pela regra da das amostras contendo 30%*m/m* de ZIF-8 aditividade e os valores experimentais obtidos neste trabalho. (—) Equação 28 (■) Dados experimentais.

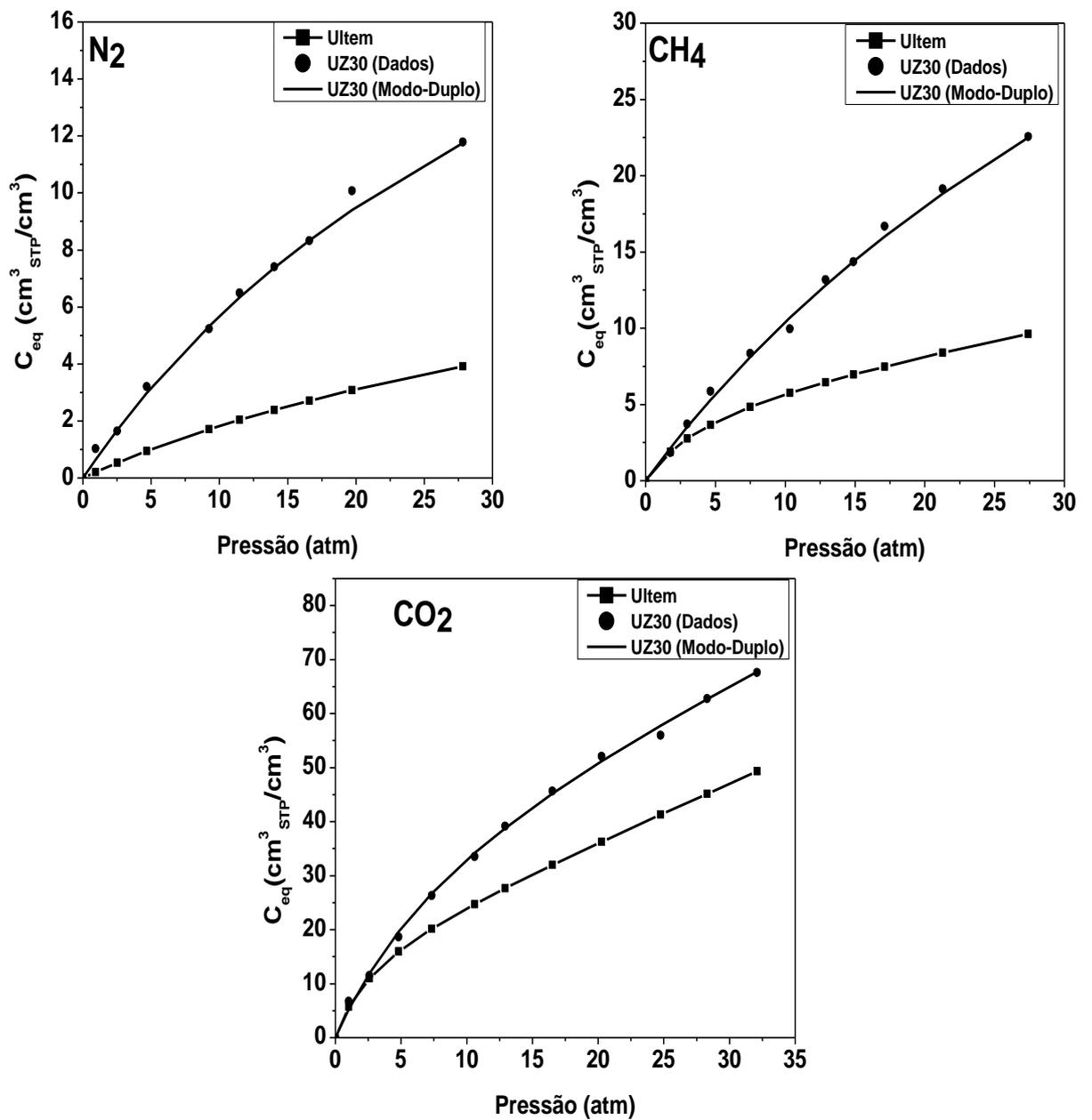


Figura 4.6: Curvas de sorção de N_2 , CH_4 e CO_2 na poliéterimida e na amostra contendo 30%p de ZIF-8.

4.2.3.2 Permeação

A Tabela 4.3 mostra os valores de permeabilidade obtidos nas membranas estudadas neste trabalho.

Tabela 4.3: Permeabilidade das membranas estudadas neste trabalho.

Permeabilidade (Barrer = 1×10^{-10} $\text{cm}^3_{\text{CNTP}} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)			Seletividade Ideal	
Ultem			Ultem	
CO₂	N₂	CH₄	CO₂/CH₄	CO₂/N₂
1,53	0,057	0,040	26,5	37,9
UZ10			UZ10	
CO₂	N₂	CH₄	CO₂/CH₄	CO₂/N₂
3,25	0,095	0,082	28,1	39,3
UZ30			UZ30	
CO₂	N₂	CH₄	CO₂/CH₄	CO₂/N₂
11,1	0,357	0,27	31,1	40,4

A permeabilidade do polímero puro para os três gases está de acordo com os valores reportados na literatura para a poli-éterimida [28][29][73]. Isso indica que o protocolo utilizado para a remoção do solvente das membranas foi bem sucedido. Da mesma maneira a seletividade ideal para os dois pares de gases estudados coincide com dados da literatura. Como será discutido posteriormente, a presença do solvente pode influenciar fortemente não apenas as propriedades de transporte do polímero mas também a capacidade de separação da ZIF-8.

A incorporação das partículas de ZIF-8 resultou em um aumento considerável da permeabilidade do polímero. Aumentos de aproximadamente 110% e 620% na permeabilidade a CO₂ do polímero foram obtidos com a incorporação de 10 e 30% m/m. de ZIF-8 respectivamente. A Figura 4.7 mostra a relação entre a permeabilidade das membranas em função da fração volumétrica de ZIF-8 incorporada.

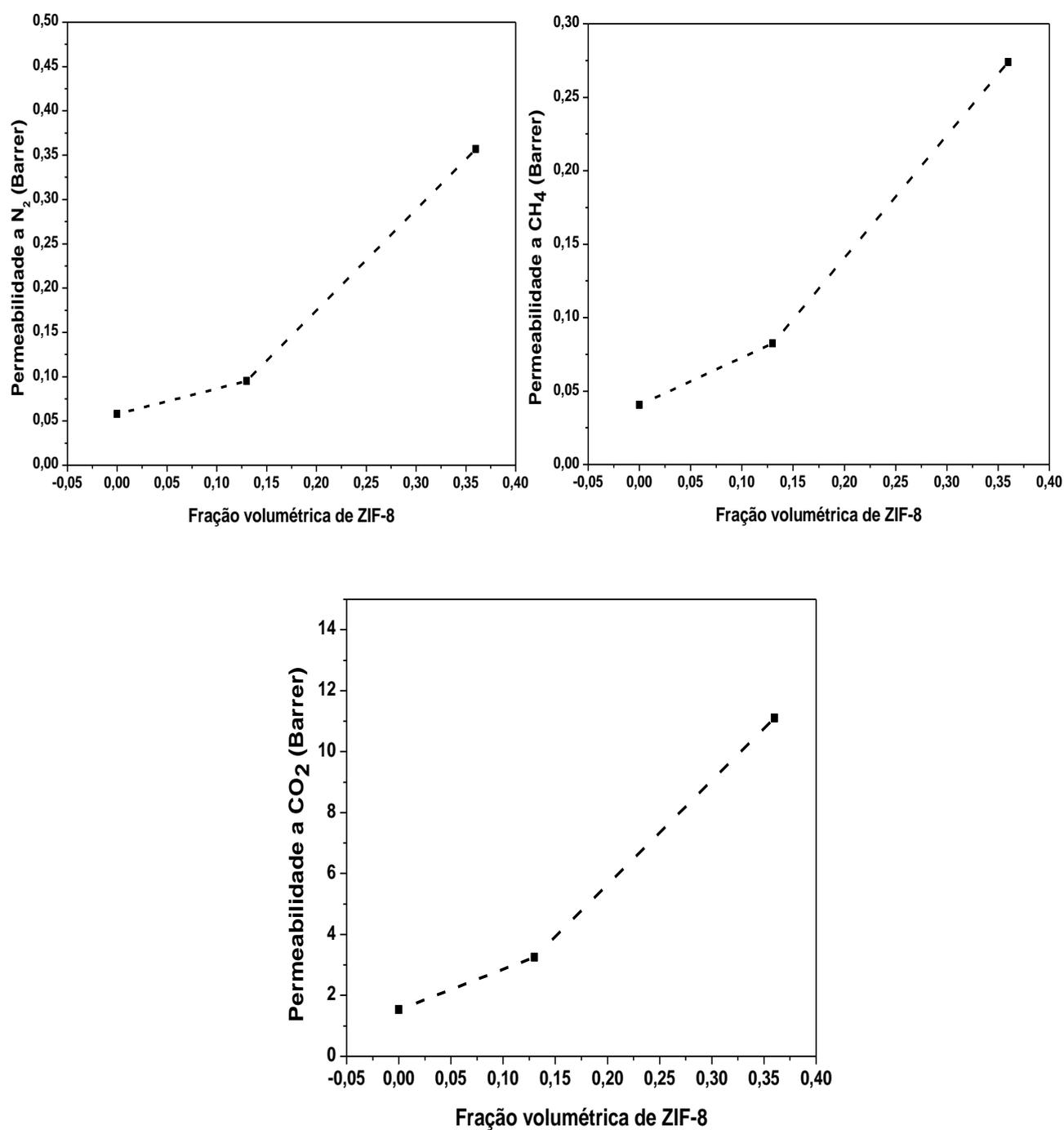


Figura 4.7: Relação entre a permeabilidade das membranas em função da fração volumétrica de ZIF-8. **Superior esquerda: N₂; Superior direita: CH₄ e Inferior: CO₂.**

A incorporação da ZIF-8 levou a aumentos na seletividade ideal do polímero. Foram obtidos aumentos máximos de aproximadamente 17% e

7% para a seletividade ideal CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 respectivamente. A diferença observada entre as duas seletividades pode ser explicada através dos resultados obtidos nos ensaios de sorção realizados nas partículas de ZIF-8. Como foi discutido na seção 4.1, as partículas de ZIF-8 tem uma alta capacidade de sorção dos dois gases principalmente do metano. O fato da ZIF-8 ser capaz de sorver uma maior quantidade de metano do que de nitrogênio diminui a seletividade CO_2/CH_4 das partículas devido à sorção o que influencia negativamente as propriedades das membranas.

Usualmente a capacidade de separação de membranas poliméricas vem sendo avaliada através da comparação dos dados obtidos ao “trade-off” de Robeson [23][24]. A Figura 4.8 mostra o resultado desta comparação.

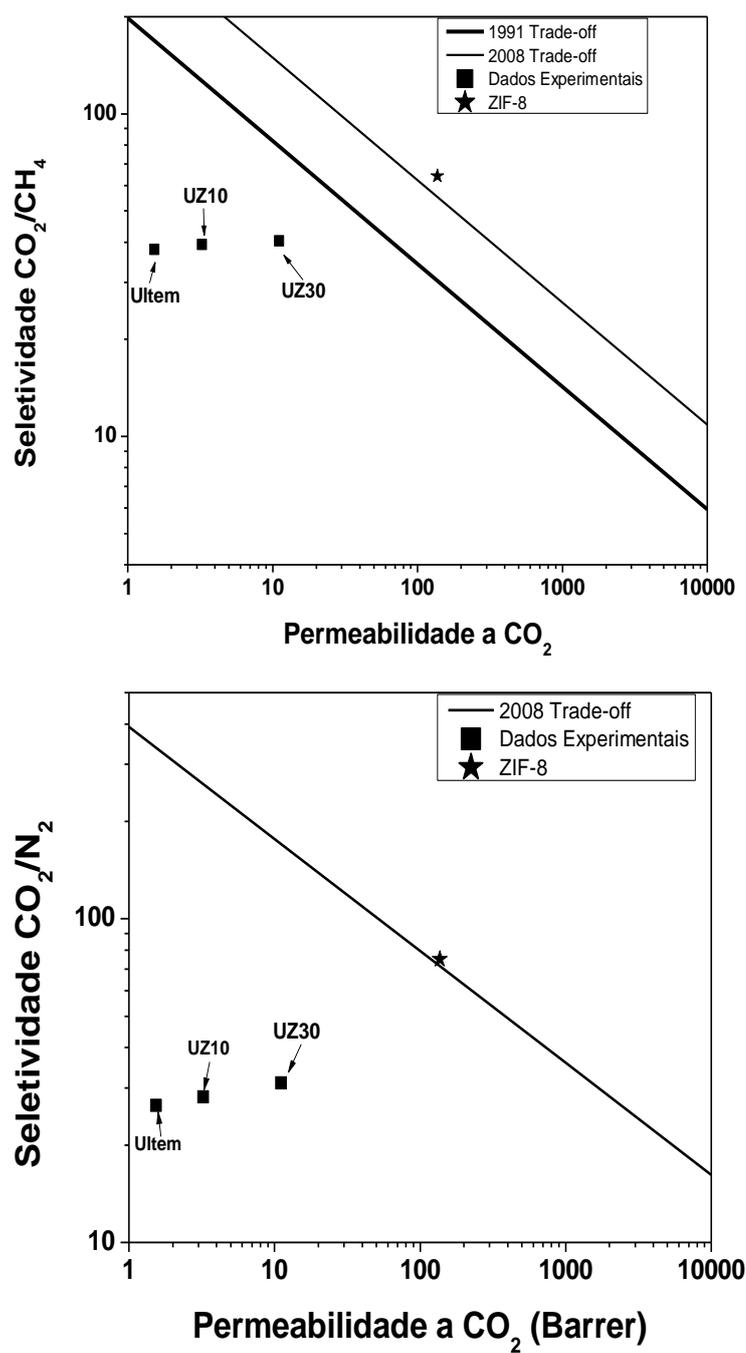


Figura 4.8: Comparação dos valores experimentais obtidos neste trabalho com as curvas do “trade-off” de Robeson.

As curvas mostram que para os diferentes pares de gases o polímero estudado apresenta comportamento bem diferente. Fica claro que as propriedades do polímero puro e das membranas de matriz mista estão mais próximas da linha que representa o “trade-off” para o par CO_2/CH_4 do que para o par CO_2/N_2 . Este comportamento é devido a diferença entre o tamanho das moléculas do metano e do nitrogênio.

Em relação à incorporação das ZIFs, há uma tendência dos dados convergirem para a direção da “upperbound line” o que é o objetivo da incorporação das cargas. O objetivo é alcançado principalmente através do aumento na permeabilidade e não tanto da seletividade. Idealmente o aumento simultâneo de permeabilidade e seletividade seria o melhor resultado do ponto de vista comercial.

Levando em consideração os trabalhos publicados na literatura em relação à preparação de membranas de matriz mista com a incorporação de partículas inorgânicas fica claro que o desafio de se obter estas membranas com propriedades satisfatórias é grande e foi atingido em apenas alguns exemplos. Mesmo assim, diversas rotinas de modificação superficial são necessárias e muitas delas não levam a grandes aumentos na capacidade de separação do polímero. Além disso, alguns destes trabalhos obtiveram resultados mais próximos do esperado apenas quando foram incorporados altíssimos teores de zeólitas (>40%p) o que leva a formação de membranas frágeis e de difícil aplicação. Outro dado importante é que na grande maioria dos trabalhos foram notados efeitos não ideais como matriz rigidificada e/ou bloqueio dos poros.

Tendo em vista os trabalhos discutidos até aqui e outros publicados na literatura pode-se considerar que os resultados obtidos para as membranas Ultem/ZIF-8 neste trabalho são bastante satisfatórios principalmente no que diz respeito à separação CO_2/N_2 .

Além dos trabalhos que fizeram uso de zeólitas inorgânicas foram publicados resultados obtidos pela incorporação de ZIFs em polímeros. O primeiro trabalho publicado nesta área obteve aumentos de seletividade apenas para pares de gases com grandes diferenças de tamanho com a

incorporação da ZIF-8. Além disso, os alguns dos aumentos de seletividade foram acompanhados de altíssimos valores de desvio padrão.

Dessa maneira, fica evidente que os resultados obtidos e apresentados neste trabalho de pesquisa estão satisfatórios tanto se comparados com trabalhos anteriores relacionados à zeólitas inorgânicas como em relação ao que foi publicado até aqui no desenvolvimento de membranas de matriz mista a partir de MOFs.

Como foi discutido no início deste trabalho, a comparação das propriedades das membranas de matriz mista com o modelo de Maxwell permite avaliar a coerência dos dados [66, 68-69]. Segundo o modelo de Maxwell existe um limite máximo para o valor da permeabilidade da membrana de matriz mista. Isto significa que se a permeabilidade da membrana exceder este valor máximo fisicamente o resultado não é possível e a estruturação da membrana precisa ser analisada para explicar os dados obtidos. Quando comparamos os dados obtidos com o modelo de Maxwell é possível notar que todos estão muito acima do que é previsto pelo modelo.

Fatores que explicam grandes discrepâncias dos dados experimentais em relação ao modelo de Maxwell foram discutidos anteriormente neste trabalho. Os efeitos não ideais envolvem não apenas a formação de defeitos na interface polímero partícula, mas também estruturas de maior ou menor volume livre ao redor da carga. A presença de defeitos pode ser descartada já que foi observado um aumento na seletividade ideal para os dois pares de gases. A presença de regiões de menor seletividade ao redor da partícula (matriz rigidificada) pode ser descartada, pois este tipo de morfologia não levaria a aumentos tão grandes de permeabilidade das membranas.

Considerando os conceitos relacionados ao transporte de gases em polímeros o único fator que explicaria estes aumentos de permeabilidade seria o aumento da fração de volume livre do polímero [95-97]. De fato se considerarmos o modelo de Maxwell e substituirmos um valor 2,29Barrer para a permeabilidade a CO_2 do polímero é possível ajustar os dados

obtidos e estimar a permeabilidade da ZIF-8. Apesar de ser um bom indicativo de que a permeabilidade da matriz é aumentada com a adição das ZIFs este ainda é um modelamento muito simplificado e de difícil sustentação.

Como alternativa, os dados foram ajustados ao modelo de Maxwell modificado para considerar alterações na interface polímero partícula pela presença da carga. O modelamento utilizado é similar ao proposto anteriormente para descrever a morfologia como matriz dilatada [69]. Neste modelamento considera-se a existência de uma nova fase formada pela ZIF-8 e pelo polímero ao seu redor que possui permeabilidade maior que a permeabilidade do restante da matriz. A permeabilidade na interface (P_i) é definida pela Equação 2.26 sendo que β assume valores entre 0 e 1. A outra variável deste modelamento é a espessura da interface (l_i). Estes dois valores são ajustados de forma a obter o melhor ajuste para os dados obtidos. A metodologia de cálculo envolve a aplicação do modelo de Maxwell duas vezes utilizando-se as Equações 2.22 e 2.23. Tendo em vista que a permeabilidade da ZIF-8 é desconhecida e que um dos objetivos deste trabalho é determinar este valor os cálculos foram feitos no sentido inverso de forma a obter a permeabilidade da ZIF-8 no final. O Anexo C descreve o detalhamento do equacionamento utilizado.

Através deste modelamento é possível obter diversos valores principalmente para a permeabilidade dos gases N_2 e CH_4 na ZIF-8, dependendo dos valores de β e l_i utilizados. Por outro lado, a permeabilidade do CO_2 permanece relativamente constante e permite apenas algumas combinações dos valores de β e l_i . Foram considerados como mais coerentes os dados em que a espessura desta camada apresentava valores coerentes em relação às dimensões da carga.

A Tabela 4.4 mostra os valores de β e l_i obtidos através deste modelamento.

Tabela 4.4: Resultados obtidos através do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Maxwell

Amostra	N ₂		CH ₄		CO ₂	
	l _i (nm)	β	l _i (nm)	β	l _i (nm)	β
UZ10	20	0,3	26,5	0,3	65	0,1
UZ30	47	0,3	45,1	0,3	124,7	0,3

Os resultados obtidos indicam que a idéia inicial deste desenvolvimento têm sentido. O valor de β é comum a todos os pares de gases e as duas composições estudadas exceto para a permeabilidade a CO₂ da membrana com 10%*m/m* de ZIF-8. Além disso, exceto para a permeabilidade da membrana com 30%*m/m* os valores de l_i podem ser considerados coerentes em relação ao tamanho da carga.

Além disso, os resultados obtidos para o CH₄ e o N₂ estão próximos, o que pode ser explicado pelo fato dos dois gases terem tamanhos próximos. As diferenças entre estes dois gases e o CO₂ pode, em parte, ser atribuída ao fato da solubilidade deste gás na ZIF-8 ser bem maior que a solubilidade dos outros gases. Por outro lado, o fato do valor de l_i calculado para o CO₂ ser claramente maior do que dos outros dois gases pode ser um indicativo de que há uma distribuição de tamanhos de volume livre ao longo dessa camada e que a espessura efetiva desta camada capaz de alterar a permeabilidade de cada gás depende do tamanho do gás. Dessa maneira sendo o CO₂ o gás de menor diâmetro cinético, a espessura efetiva é maior.

Outro efeito interessante parece ser o aumento desta espessura com o aumento da concentração de ZIF-8 na membrana. Este fator pode ser um efeito da aglomeração das partículas que leva a sobreposição das zonas de influência das diferentes partículas.

Algumas considerações devem ser feitas a partir deste ponto:

- 1 Os valores reportados aqui foram determinados levando-se em consideração a coerência dos valores de permeabilidade e seletividade ideal, calculados para a ZIF-8. Os valores de

seletividade das membranas de matriz mista indicam que a seletividade ideal da ZIF-8 não deve ser muito alta para os pares de gases estudados o que permite eliminar diversas combinações de I_1 e β .

- 2 A solubilidade de cada gás na ZIF-8 parece influenciar fortemente os resultados. Esta solubilidade explica como é possível o valor de I_1 para o CH_4 ser maior do que para o N_2 apesar dos seus diâmetros seguirem comportamento oposto. Isso significa que em termos quantitativos os valores de I_1 encontrados para o CO_2 podem ser um pouco elevados devido a sua alta solubilidade na ZIF-8, porém qualitativamente a idéia da distribuição de volumes livres ao longo da camada ainda é válida.
- 3 Por fim, a aplicação do modelo de Maxwell para as membranas com 30%*m/m* de ZIF-8 pode levar a erros já que o modelo foi desenvolvido para sistemas diluídos.

Apesar dos possíveis desvios que podem ser observados através deste modelamento os resultados indicam que qualitativamente a idéia inicial parece válida. Os dados de permeabilidade estimados para a ZIF-8, apresentados na seção 4.2.4, parecem coerentes se levarmos em consideração que sua seletividade não deve ser extremamente alta para os pares de gases estudados.

O modelamento utilizado e descrito até aqui é o mesmo utilizado para a descrição da morfologia conhecida como matriz dilatada. Esta morfologia foi descrita como uma situação intermediária entre a matriz rigidificada e a formação de defeitos na interface (sieve-in-cage) [73]. No caso da ZIF-8 o que se sugere é que devido à compatibilidade entre a carga e a matriz ocorra uma redução localizada na mobilidade da matriz. Esta redução na mobilidade deve ser responsável por formar o volume livre em excesso que altera as propriedades do polímero ao redor para partículas.

4.2.3.3 Difusão

Com os dados obtidos nos ensaios de permeação e sorção é possível determinar o coeficiente de difusão das membranas estudadas através da Equação 2.4. A Tabela 4.5 apresenta os valores do coeficiente de difusão da poliéterimida e da amostra contendo 30%*m/m* de ZIF-8.

Tabela 4.5: Coeficiente de Difusão das membranas desenvolvidas neste trabalho.

Difusão (cm ² /s)			Seletividade Ideal	
Ultem			Ultem	
CO₂	N₂	CH₄	CO₂/CH₄	CO₂/N₂
4,11E-09	2,27E-09	4,57E-10	9,00	1,81
UZ30			UZ30	
CO₂	N₂	CH₄	CO₂/CH₄	CO₂/N₂
2,33E-08	4,48E-09	1,97E-09	11,83	5,20

O coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho do gás seguindo a sequencia CO₂>N₂>CH₄ tanto para a poliéterimida como para a membrana contendo a ZIF-8. O aumento foi de 470%, 33% e 97% para o CO₂, CH₄ e N₂ respectivamente indicando que o CO₂ difunde mais facilmente através dos canais da ZIF-8 seguido pelo N₂ e depois o CH₄. A grande diferença entre os resultados obtidos para o metano e o nitrogênio pode ser atribuída a alta capacidade da ZIF-8 em sorver o metano quando comparado ao nitrogênio.

Além disso, a seletividade do processo de difusão aumentou com a incorporação da carga indicando que a ZIF-8 apresenta efeito de peneira separando as moléculas pelo seu tamanho e ou geometria.

4.2.4 Determinação das propriedades da ZIF-8

A Tabela 4.6 mostra as propriedades de transporte da ZIF-8 obtidas neste trabalho. Os dados de sorção foram obtidos através do ajuste das curvas de sorção apresentadas na Figura 4.3 ao modelo de Langmuir. A permeabilidade foi calculada através do modelo de Maxwell e o coeficiente de difusão foi calculado através da Equação 2.4 pela relação entre a permeabilidade e a solubilidade a 100psi (6,8atm). Os dados de sorção mostram que a solubilidade na ZIF-8 segue a sequencia $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$, isto é, ela segue a sequencia esperada em função da condensabilidade de cada gás. Além disso, a seletividade do processo de sorção é extremamente baixa mesmo se comparada aos valores para o polímero puro. Levando-se em consideração o tamanho dos gases estudados em comparação ao tamanho da abertura da ZIF-8 o resultado esperado seria a rejeição do metano e do nitrogênio o que seria refletido nos dados de sorção. Novamente há um forte indício experimental de que a flexibilidade da estrutura da ZIF-8 [53][55][56] interfere fortemente na sua capacidade de separação dos gases estudados. Os dados de permeabilidade calculados através do modelo de Maxwell seguem o mesmo comportamento da solubilidade, isto é, $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. Isto mostra a influência do processo de sorção nas propriedades da ZIF-8, indicando que o processo de separação na partícula é fortemente influenciado pelo processo de sorção. Em relação à seletividade ideal, nota-se que o valor obtido para o par CO_2/N_2 é maior que o valor obtido para o par CO_2/CH_4 o que provavelmente é uma consequência do processo de sorção.

Por fim, os dados de difusão mostram um comportamento característico de um processo de separação por tamanho, isto é, um efeito de peneira molecular (sieve effect). O coeficiente de difusão segue uma sequencia determinada pelo tamanho dos gases $D(\text{CO}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CH}_4)$, Da mesma maneira a seletividade no processo de difusão é governado pelo tamanho dos gases, isto é, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) > \alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$.

Tabela 4.6: Propriedades da ZIF-8 obtidas através do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Maxwell.

Permeabilidade (Barrer)						Seletividade Ideal	
CO_2		N_2		CH_4		CO_2/CH_4	CO_2/N_2
137		1,83		2,13		64	75
Sorção						Seletividade (S_i/S_j)	
CO_2		N_2		CH_4		CO_2/CH_4	CO_2/N_2
C_H	b	C_H	b	C_H	b	2,68	4,84
363	0,049	122,8	0,026	287	0,0192		
Difusão (cm^2/s)						Seletividade (D_i/D_j)	
CO_2		N_2		CH_4		CO_2/CH_4	CO_2/N_2
7,96E-08		5,13E-09		3,32E-09		24,00	15,53

Quando os dados da ZIF-8 são comparados com o trade-off de Robeson [23][24] (Figura 4.8) nota-se que a suas propriedades vão além do limite estabelecido pela upperbound line, porém não estão muito acima deste limite. Assim, a ZIF-8 não seria a melhor opção para aplicação em processos de separação dos gases estudados já que a sua seletividade quando comparada a maioria dos polímeros usualmente utilizados nesta aplicação não é muito alta.

Apesar da ZIF-8 não ser tão eficiente na separação dos pares de gases estudados a sua incorporação na matriz de poliéterimida e a preparação de membranas de matriz mista através de metodologias que não exigem a utilização de altas temperaturas abre caminho para uma nova linha de pesquisa na área de membranas.

Como mostrado por Zhang e colaboradores [62] a mesma partícula apresentou excelentes propriedades na separação de gases maiores como o par propileno/propano o que indica que a aplicação da ZIF-8 para pares de gases maiores ainda pode ser considerada viável e que a escolha de ZIFs com abertura um pouco menor do que a ZIF-8 pode proporcionar propriedades superiores para os pares de gases estudados.

4.2.5 Influência de solvente residual nas propriedades de transporte e separação das membranas.

Como foi descrito na parte experimental deste trabalho o tratamento térmico para a remoção do solvente residual após a preparação das membranas foi realizado a temperaturas relativamente baixas se comparadas a T_g do polímero. Usualmente a remoção de solvente é realizada a temperaturas próximas ou até acima da T_g do polímero. Desta maneira, tratamentos térmicos curtos, de no máximo 48h, são suficientes para a remoção da maior parte do solvente residual de forma que as propriedades de transporte das membranas não sejam afetadas pela presença de solvente. No caso das membranas de matriz mista estudadas neste trabalho temperaturas de remoção do solvente superiores a 100°C levaram a formação de membranas com defeitos que falhavam constantemente durante os ensaios de permeação o que limitou a temperatura de trabalho para remoção do solvente residual. A solução para o problema foi o aumento no tempo de tratamento térmico de forma a garantir a completa remoção do solvente que foi confirmada através de dados de DSC apresentados na seção 4.2.2.

Considerando que longos tratamentos térmicos podem ser considerados inviáveis a caracterização dos efeitos da presença de solvente residual nas propriedades das membranas torna-se importante e de grande interesse científico e tecnológico.

A primeira consequência da presença de solvente residual em polímeros é a redução na sua T_g que em termos práticos representa um aumento na mobilidade das cadeias, como um efeito de plastificação [102]. Os dados de DSC das membranas tratadas a 100°C por apenas 24h, mostrados na Tabela 4.7, ilustram este efeito. Fica claro que tanto a T_{g1} (primeiro aquecimento) do polímero puro como dos compósitos é muito menor que os valores reportados na literatura para a poliéterimida. Já os dados do segundo aquecimento (T_{g2}) mostram a T_g do polímero voltando a

valores semelhantes aos reportados na literatura e indicam em temperaturas mais altas o solvente é eliminado.

Tabela 4.7: Temperatura de transição vítrea das membranas contendo solvente residual.

Amostra	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)
Ultem	138	217
UZ10	126	211
UZ30	138	217

Diversos modelos matemáticos foram apresentados relacionar a fração volumétrica de um solvente em um polímero a Tg deste polímero. Dentre estes modelos o de Kelley Bueche apresenta uma ferramenta relativamente simples de se estabelecer esta relação [85]. A Equação 4.1 mostra a representação matemática do modelo de Kelley e Bueche. Através deste modelo é possível estimar a fração volumétrica de solvente residual utilizando-se a Tg do polímero determinada através de DSC. Na Figura 4.9 é mostrada a representação gráfica do modelo juntamente com o valor de Tg obtido para a poliéterimida.

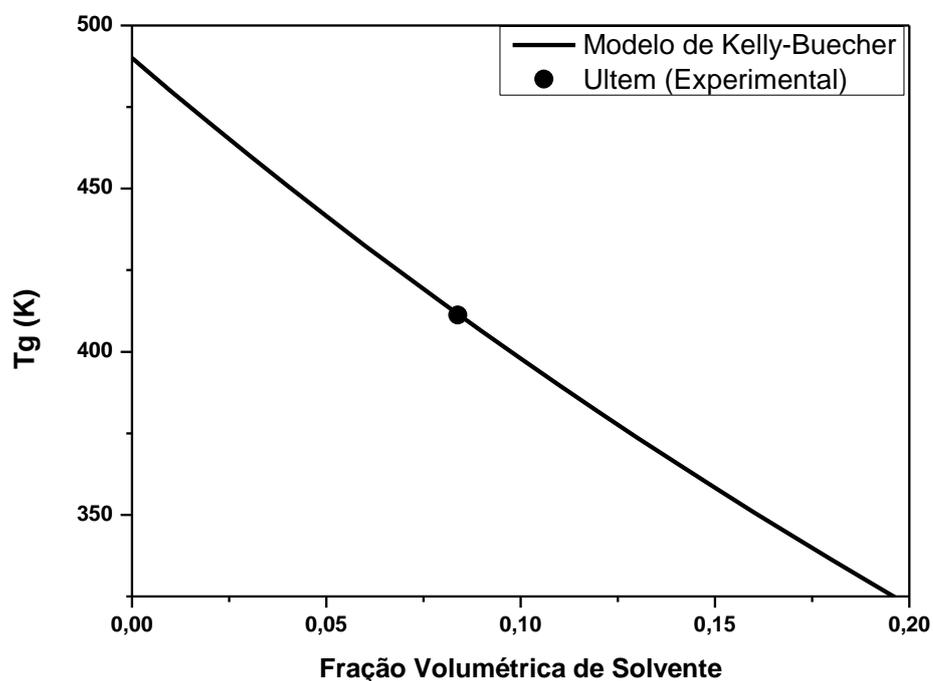


Figura 4.9: Gráfico relacionando o modelo de Kelly-Buecher com a Tg da poliéterimida obtida através de DSC.

Os resultados mostram que as membranas obtidas neste trabalho apresentam uma fração volumétrica de aproximadamente 8,3% de solvente residual. Este valor representa uma fração mássica de aproximadamente 9,5% o que de acordo com alguns autores ainda não é o suficiente para tornar um polímero vítreo totalmente borrachoso, porém já é uma quantidade suficiente para criar regiões com maior mobilidade de forma a alterar as propriedades finais da membrana [103].

Mais importante do que a redução na Tg é a influência do solvente residual nas propriedades de transporte a gases do polímero e também da ZIF-8. No polímero o solvente residual atua como plastificante aumentando a permeabilidade e diminuindo a seletividade. Em alguns casos e dependendo da concentração do solvente na membrana pode-se observar um efeito de anti-plastificação [73][103]-[105]. A Tabela 4.8 mostra os valores de

permeabilidade e seletividade das membranas que continham altos teores de solvente residual.

Fica claro que a permeabilidade a todos os gases é fortemente influenciada pela presença de solvente residual na membrana. A diferença entre os valores reportados na literatura e os valores experimentais é de 180%, 190% e 350% para os valores de permeabilidade a CO_2 , N_2 e CH_4 respectivamente. Além disso, a presença do solvente residual altera substancialmente a seletividade CO_2/CH_4 da poliéterimida. Em relação às membranas de matriz mista há um aumento na permeabilidade de todos os gases quando grandes quantidades de solvente estão presentes. A exceção a esse comportamento é a permeabilidade a CO_2 da amostra contendo 30%*m/m* de ZIF-8 que apresenta a mesma permeabilidade independentemente da presença do solvente. Fica claro que a presença do solvente reduz drasticamente à capacidade de separação das membranas, fazendo com que as membranas de matriz mista tenham seletividade semelhante ou inferior a seletividade do polímero puro.

Tabela 4.8: Permeabilidade das membranas contendo solvente residual.

Permeabilidade (Barrer)			Seletividade Ideal	
Ultem			Ultem	
CO_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
3,92	0,16	0,17	23	25
UZ10			UZ10	
CO_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
5,5	0,22	0,23	22	25
UZ30			UZ30	
CO_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
11,7	0,49	0,58	20	24

O processo de sorção também deve ser influenciado pela presença do solvente residual. A Figura 4.10 mostra as curvas de sorção obtidas pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. A presença do solvente residual parece ter efeitos opostos na concentração de material sorvido para os diferentes gases. Enquanto a solubilidade do N_2 aumenta a do CO_2 diminui tanto no polímero puro como na membrana com 30%*m/m* de ZIF-8. Já os valores para o CH_4 parecem praticamente constantes levando-se em consideração o erro do ensaio. Os aumentos na concentração de N_2 sorvido no equilíbrio a 100psi (6,8atm) foram de 45% e 70% para o polímero e para a membrana de matriz mista respectivamente. Já as reduções de CO_2 sorvido no equilíbrio foram de 25% e 40% para o polímero e o compósito com 30%*m/m* de ZIF-8 respectivamente.

Comparando as diferentes composições nota-se que a incorporação de 30%*m/m* da carga leva a um aumento na solubilidade para o N_2 e o CH_4 . Já a solubilidade a CO_2 parece não ser alterada pela presença da ZIF-8. Este resultado explicaria a baixa capacidade de separação das membranas contendo solvente.

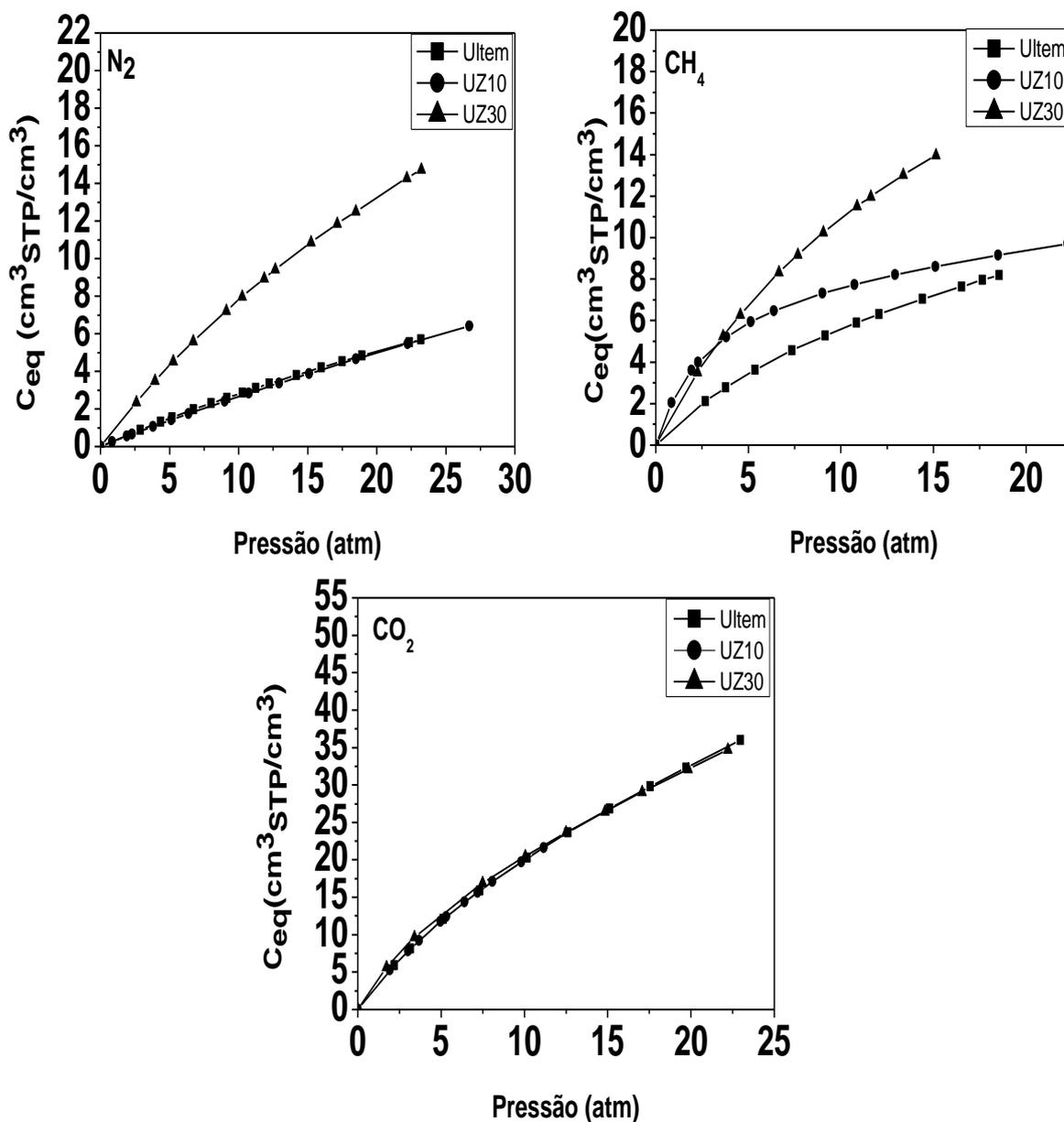


Figura 4.10: Isothermas de sorção das amostras contendo solvente residual.

Através dos dados de permeação e sorção foram calculados os coeficientes de difusão. Os resultados mostram um aumento no coeficiente de difusão com a incorporação de 30% m/m de ZIF-8, além também de um aumento na seletividade do processo de difusão com a incorporação das partículas o que mostra que o efeito de peneira molecular da ZIF-8 permanece mesmo com a presença do solvente. Na Figura 4.11 os dados do coeficiente de difusão obtidos nas amostras tratadas por períodos de tempo

mais longos são comparadas com as amostras contendo solvente residual. Os resultados indicam uma tendência de aumento no valor do coeficiente de difusão devido a presença do solvente. Os valores calculados para a ZIF-8 nos dois casos não parecem ser muito diferentes a não ser para o N_2 .

Tabela 4.9: Coeficiente de difusão das amostras contendo solvente residual

Difusão			Seletividade (D_i/D_j)	
Ultem			Ultem	
CO_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
1,40E-08	4,29E-09	2,04E-09	5,73	3,25
UZ30			UZ30	
CO_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
3,79E-08	4,48E-09	3,55E-09	10,67	8,46

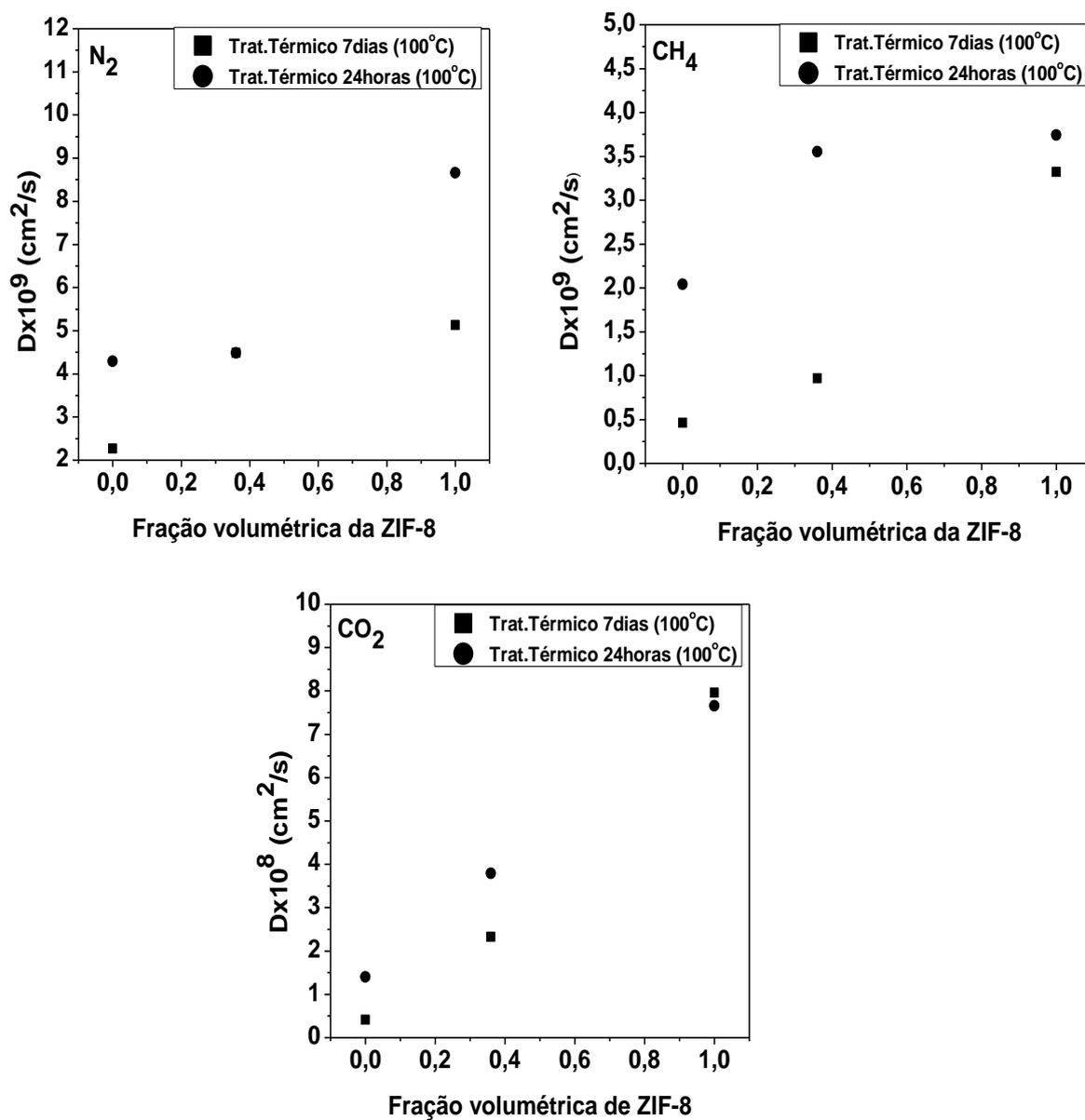


Figura 4.11: Coeficiente de difusão em função da fração volumétrica de ZIF-

8.

As propriedades da ZIF-8 foram calculadas utilizando-se o modelo de Maxwell de forma semelhante aquela que foi descrito anteriormente para as amostras que não continham solvente residual. A diferença neste caso é que os dados experimentais se ajustaram ao modelo sem que fosse necessário levar em consideração efeitos não ideais. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.10. Os valores de solubilidade são os mesmos utilizados no cálculo anterior. Os dados de permeabilidade obtidos se assemelham aos cálculos anteriores para a permeabilidade a CO_2 porém são bem diferentes para os outros gases. O valor de permeabilidade do N_2 está muito acima do valor obtido anteriormente, além disso, a permeabilidade a N_2 é maior que a permeabilidade a CH_4 . Dessa maneira a seletividade ideal da ZIF-8 CO_2/N_2 da ZIF-8 é menor quando solvente está presente. Os valores de permeabilidade a CH_4 não estão muito diferentes aos valores calculados anteriormente, porém uma pequena redução na seletividade ideal da carga pode ser observada.

Os valores do coeficiente de difusão calculados para a ZIF-8 encontram-se acima dos valores anteriores. A diferença é maior para o N_2 do que para os outros gases.

Tabela 4.10: Propriedades da ZIF-8 calculadas através dos dados de permeação obtidos para as membranas contendo solvente residual.

Permeabilidade (Barrer)						Seletividade Ideal	
CO_2		N_2		CH_4		CO_2/CH_4	CO_2/N_2
132		3,09		2,4		55	43
Sorção						Seletividade (S_i/S_j)	
CO_2		N_2		CH_4		CO_2/CH_4	CO_2/N_2
C_H	B	C_H	b	C_H	b	2,68	4,84
363	0,049	122,8	0,026	287	0,0192		
Difusão (cm^2/s)						Seletividade (D_i/D_j)	
CO_2		N_2		CH_4		CO_2/CH_4	CO_2/N_2
7,66E-08		8,66E-09		3,74E-09		20,48	8,84

A influência de solvente residual nas propriedades de membranas poliméricas vem sendo discutida na literatura devido a sua importância em aplicações industriais não só em processos de separação de gases mas também em processos de transporte que envolvem transporte de solventes.

Dimarzio E. A. e colaboradores [102] indicaram em seus trabalhos que polímeros vítreos podem se transformar em polímeros borrachosos quando compostos orgânicos encontram-se dissolvidos na matriz atuando como plastificantes.

Hong X. e Jean Y. C. [106] mostraram através de ensaios de aniquilação de pósitrons que pequenas moléculas podem efetivamente alterar o empacotamento molecular do polímero introduzindo volume livre em excesso. Como consequência a mobilidade das cadeias é maior e a distribuição de volume livre se torna mais larga que no polímero livre de solvente.

Wang B. G. e colaboradores [103] mostraram que uma concentração de 27% em peso de benzeno pode levar a uma redução de 100°C na Tg do poliestireno. Neste mesmo trabalho os autores determinaram que a partir de uma determinada concentração de solvente na membrana o coeficiente de difusão do solvente no polímero aumenta consideravelmente devido ao processo de plastificação que torna o polímero borrachoso. Em outro trabalho os mesmos autores mostraram que a presença de solvente na membrana e seu efeito de plastificação fazem com que o processo de sorção seja basicamente independente da componente de Langmuir. Isto é, o processo de sorção é basicamente influenciado pela contribuição das regiões em equilíbrio ou pela componente caracterizada pelo modelo de Henry.

Em outro trabalho Kruczek B. e Matsuura T. [107] discutiram a presença de solvente residual não apenas nas propriedades de transporte de membranas mas também na morfologia de membranas de poli(óxido 2,6-dimetil-1,4-fenileno) sulfonado (SPPO). Os resultados mostraram que diferentes solventes levavam a formação de membranas com diferentes

superfícies, mais ou menos homogêneas. As diferenças foram atribuídas a formação de agregados de macromoléculas que se tornavam maiores e apareciam em maior quantidade dependendo do solvente utilizado na preparação das membranas. De acordo com os autores o principal fator que influencia na formação destes agregados é a força da interação polímero solvente, isto é, quanto menor esta interação maior serão os agregados. Em relação as propriedades de transporte os resultados mostraram que a presença de solvente residual leva a um aumento na permeabilidade do polímero e uma diminuição na seletividade ideal de diferentes pares de gases. Além disso, determinou-se que o solvente mais volátil, no caso a piridina, causou um aumento mais significativo na permeabilidade das membranas.

Khulbe K. C. e colaboradores [108]mostraram que membranas formadas a partir de solventes mais voláteis tendem a preservar melhor a estrutura do polímero em solução levando a formação de membranas com maior fração de volume livre e conseqüentemente maior permeabilidade.

Além dos autores citados aqui outros trabalhos se dedicaram a relacionar a presença de solvente residual a alterações nas propriedades de transporte de membranas poliméricas [109][111]. De uma forma geral pode-se concluir que existe uma grande influência do solvente nas propriedades de transporte de membranas poliméricas o que está de acordo com os resultados obtidos para as membranas estudadas neste trabalho.

Uma análise mais cuidadosa dos resultados discutidos até aqui levam a conclusão de que nas membranas preparadas neste projeto a presença do solvente residual leva a um aumento da flexibilidade das cadeias o que pode ser evidenciado pela grande redução observada na temperatura de transição vítrea do polímero. Além disso, os ensaios de sorção indicam que nas membranas contendo solvente o polímero encontra-se em um estado intermediário entre uma estrutura vítrea e uma estrutura com características de uma borracha o que é evidenciado pelo forte aumento no valor da constante de Henry e redução da contribuição da isoterma de Langmuir. Este comportamento indica que o solvente residual ocupa em

parte os espaços de volume livre do polímero reduzindo assim a influência destes espaços no processo de sorção.

Por fim, tanto a permeabilidade como o coeficiente de difusão foram fortemente alterados pela presença de solvente residual. Nos dois casos a presença de solvente residual levou a um aumento na propriedade o que pode ser atribuído ao efeito de plastificação do solvente. Outro resultado que está de acordo com o que é previsto na literatura é a diminuição na seletividade ideal CO_2/CH_4 .

Em relação a eficiência de separação das membranas de matriz mista pode-se afirmar que a presença de solvente residual fez com que as membranas contendo a ZIF-8 não apresentassem nenhuma melhoria na sua capacidade de separação em relação ao polímero. Este fato pode ser atribuído ao comportamento borrachoso do polímero pela presença do polímero que localmente pode ter uma permeabilidade tão alta que o torna um caminho preferencial em comparação com a ZIF-8.

5 Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- 1) É possível o desenvolvimento de membranas de matriz mista livres de defeitos através da incorporação de partículas de ZIF-8 a matriz polimérica sem que seja necessária a utilização de tratamentos superficiais na carga ou longos protocolos de preparação das membranas. Portanto pode-se afirmar que a premissa de que as ZIFs tendem a facilitar a preparação de membranas de matriz mista é verdadeira.
- 2) As membranas de matriz mista desenvolvidas apresentaram uma capacidade de separação superior as membranas formadas pelo polímero puro principalmente para o par CO_2/N_2 . Esta melhoria na capacidade de separação foi acompanhada por um grande aumento na permeabilidade de todos os gases.
- 3) A presença de solvente residual levou ao aumento na permeabilidade e redução na seletividade ideal do polímero, além na redução da temperatura de transição vítrea. Além disso, a capacidade da ZIF-8 em modificar as propriedades do polímero foi reduzida pela presença do solvente.
- 4) A aplicação do modelo de Maxwell em sua forma modificada, levando em consideração a ocorrência de modificações na estrutura do polímero ao redor da carga, permitiu a estimativa das propriedades da ZIF-8 de forma satisfatória.
- 5) A ZIF-8 apresentou uma capacidade de separação próxima a “upperbound line”, porém inferior ao que seria esperado levando-se em consideração o tamanho dos gases em relação ao tamanho da abertura da ZIF-8. Além disso, a permeabilidade tanto do CH_4 como do N_2 na ZIF-8 se mostrou maior do que o esperado, o que pode ser relacionado a alta capacidade de sorção da ZIF-8.
- 6) Por outro lado, o coeficiente de difusão da ZIF-8 mostrou um comportamento dentro do esperado, isto é, os valores aumentam com a

diminuição do tamanho do gás evidenciando a capacidade da ZIF-8 de separar os gases pelo seu tamanho e geometria.

7) Fortes evidências experimentais sugerem que a estrutura da ZIF-8 pode ser flexível e que o tamanho de sua abertura pode mudar alterando assim as propriedades de transporte da ZIF-8.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

O desenvolvimento de tecnologias baseadas nas MOFs ou nas ZIFs passa pela capacidade de síntese destes materiais em larga escala. Atualmente o único material comercial encontrado é a ZIF-8 utilizada neste trabalho. Em relação a pesquisas na área de membranas de matriz mista sugere-se que:

- 1) Sejam desenvolvidas membranas de matriz mista com ZIFs diferentes, isto é, que possuam tamanhos de poros diferentes de forma a obter melhores propriedades de separação para os pares de gases estudados neste trabalho.
- 2) Além disso, a incorporação das ZIFs em polímeros com estruturas diferentes a estrutura da poliéterimida.
- 3) A aplicação de membranas de matriz mista baseadas em ZIFs para diferentes pares de gases.
- 4) O estudo das interações entre as ZIFs e diferentes polímeros e assim o efeito destas interações nas propriedades de transporte e separação das membranas de matriz mista.
- 5) O desenvolvimento de uma metodologia mais direta para estudo da flexibilidade da estrutura das ZIFs e MOFs.

7 Referências Bibliográficas

[1] VAN KREVELEN, D. W. **Properties of Polymers – Correlation with chemical structure**. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1990.

[2] SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4th Edition Jon Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

[3] LARocca N. M., **Efeito da Antiplastificação na Mobilidade Molecular nas Propriedades de Sorção e Transporte de Gases em Poliéterimida (PEI)**. Dissertação de Mestrado, São Carlos, 1999.

[4] STASTNA, J., LEE, D. D. - **Transport Properties in Polymers**. Technomic Publishing Company: Lancaster 1995.

[5] VIETH, W. R. - **Diffusion in and Through Polymers**. Carl Hanser Verlag: Munique 1991.

[6] HILLOCK, A. M. W. - **Crosslinkable Polyimide Mixed Matrix Membranes For Natural Gas Separation. Theses**. 2005. School of Chemical & Biomolecular Engineering Georgia Institute of Technology, Atlanta.

[7] HUSAIN, S. - **Mixed Matrix Dual Layer Hollow Fiber Membranes for Natural Gas Separation**. 2006. School of Chemical & Biomolecular Engineering Georgia Institute of Technology, Atlanta.

[8] ALEXANDER STERN, S. - Polymers for gas separations: the next decade. **Journal of Membrane Science**, v. 94 (1), p. 1-65, 1994.

[9] ROBESON, L. M., BURGOYNE, W. F., LANGSAM, M., SAVOCA, A. C., TIEN, C. F. - High Performance Polymers For Membrane Separation. **Polymer**, v. 35 (23), p. 4970-4978, 1994.

[10] BARRER, R. M., RIDEAL, E. K. - Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. **Transactions of the Faraday Society**, v. 35 p. 628-643, 1939.

[11][8]. BARRER, R. M. - Permeability in relation to viscosity and structure of rubber. **Transactions of the Faraday Society**, v. 38 p. 322-330, 1942.

[12] AMERONGEN, G. J. V. - The Permeability of Different Rubbers to Gases and Its Relation to Diffusivity and Solubility. **Journal of Applied Physics**, v. 17 (11), p. 972-985, 1946.

[13] BARRER, R. M., SKIRROW, G. - Transport and equilibrium phenomena in gas-elastomer systems. I. Kinetic phenomena. **Journal of Polymer Science**, v. 3 (4), p. 549-563, 1948.

[14] KREVELEN, V. - **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**. Elsevier Science Pub Co Amsterdam 1990.

[15] BRANDT, W. W. - Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecule Diffusion in High Polymers. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63 (7), p. 1080-1085, 1959.

[16] KÄRGER, J., RUTHVEN, D. M. - **Diffusion in Zeolites**. John Wiley & Sons: New York 1992.

[17] BANERJEE, R., PHAN, A., WANG, B., KNOBLER, C., FURUKAWA, H., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. - High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. **Science**, v. 319 (5865), p. 939-943, 2008.

[18] HUSAIN, S., KOROS, W. J. - Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 288 (1-2), p. 195-207, 2007.

[19] SINGH, A., KOROS, W. J. - Significance of entropic selectivity for advanced gas separation membranes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35 (4), p. 1231-1234, 1996.

[20] http://www.technip.com/sites/default/files/technip/field_activity/attachments/Cryomax-DCP.pdf

[21] BAKER, R. W., LOKHANDWALA, K. - Natural gas processing with membranes: An overview. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47 (7), p. 2109-2121, 2008.

[22] BAKER, R. W. - Future directions of membrane gas separation technology. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41 (6), p. 1393-1411, 2002.

[23] ROBESON, L. M. - Correlation Of Separation Factor Versus Permeability For Polymeric Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 62 (2), p. 165-185, 1991.

[24] ROBESON, L. M. - The Upper Bound Revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320 (1-2), p. 390-400, 2008.

[25] FREEMAN, B. D. - Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. **Macromolecules**, v. 32 (2), p. 375-380, 1999.

[26] ROBESON, L. M., FREEMAN, B. D., PAUL, D. R., ROWE, B. W. - An Empirical Correlation Of Gas Permeability And Permselectivity In Polymers And Its Theoretical Basis. **Journal of Membrane Science**, v. 341 (1-2), p. 178-185, 2009.

[27] PESSAN, L. A., KOROS, W. J. - Isomer Effects On Transport-Properties Of Polyesters Based On Bisphenol-A. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 31 (9), p. 1245-1252, 1993.

[28] [24]. BARBARI, T. A., KOROS, W. J., PAUL, D. R. - Polymeric membranes based on bisphenol-A for gas separations. **Journal of Membrane Science**, v. 42 (1-2), p. 69-86, 1989.

[29] BARBARI, T. A., KOROS, W. J., PAUL, D. R. - Gas-transport in polymers based on bisphenol-A. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 26 (4), p. 709-727, 1988.

[30] BARBARI, T. A., KOROS, W. J., PAUL, D. R. - Gas sorption in polymers based on bisphenol-A. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 26 (4), p. 729-744, 1988.

[31] BARBARI, T. A., PAUL, D. R. - Selective gas separation membranes based on bisphenol-A. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 194 p. 29-IAEC, 1987.

[32] KOROS, W. J., CHAN, A. H., PAUL, D. R. - Sorption and transport of various gases in polycarbonate. **Journal of Membrane Science**, v. 2 (2), p. 165-190, 1977.

[33] KOROS, W. J., PAUL, D. R. - Sorption and transport of CO₂ in poly(ethylene-terephthalate) above and below T_g. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 176 (SEP), p. 36-36, 1978.

[34] MURUGANANDAM, N., KOROS, W. J., PAUL, D. R. - Substituted polycarbonate membranes for gas separations. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 193 p. 52-IAEC, 1987.

[35] LI, H.,EDDAOUDI, M.,GROY, T. L.,YAGHI, O. M. - Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 120 (33), p. 8571-8572, 1998.

[36] KIM, J.,CHEN, B. L.,REINEKE, T. M.,LI, H. L.,EDDAOUDI, M.,MOLER, D. B.,O'KEEFFE, M.,YAGHI, O. M. - Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New examples and simplifying principles for complex structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123 (34), p. 8239-8247, 2001.

[37] LI, H.,EDDAOUDI, M.,O'KEEFFE, M.,YAGHI, O. M. - Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402 (6759), p. 276-279, 1999.

[38] YAGHI, O. M.,O'KEEFFE, M.,OCKWIG, N. W.,CHAE, H. K.,EDDAOUDI, M.,KIM, J. - Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423 (6941), p. 705-714, 2003.

[39] DENG, H. X.,GRUNDER, S.,CORDOVA, K. E.,VALENTE, C.,FURUKAWA, H.,HMADEH, M.,GANDARA, F.,WHALLEY, A. C.,LIU, Z.,ASAHINA, S.,KAZUMORI, H.,O'KEEFFE, M.,TERASAKI, O.,STODDART, J. F.,YAGHI, O. M. - Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 336 (6084), p. 1018-1023, 2012.

[40] MORRIS, W.,VOLOSSKIY, B.,DEMIR, S.,GANDARA, F.,MCGRIER, P. L.,FURUKAWA, H.,CASCIO, D.,STODDART, J. F.,YAGHI, O. M. - Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal-Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, v. 51 (12), p. 6443-6445, 2012.

[41] YAGHI, O. M. - Systematic design of pore size and functionality in isorecticular metal-organic frameworks. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 223 p. A35-A35, 2002.

[42] PARK, K. S., NI, Z., COTE, A. P., CHOI, J. Y., HUANG, R. D., URIBE-ROMO, F. J., CHAE, H. K., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. - Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103 (27), p. 10186-10191, 2006.

[43] HAYASHI, H., COTE, A. P., FURUKAWA, H., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. - Zeolite A imidazolate frameworks. **Nature Materials**, v. 6 (7), p. 501-506, 2007.

[44] CHAE, H. K., SIBERIO-PEREZ, D. Y., KIM, J., GO, Y., EDDAOUDI, M., MATZGER, A. J., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. - A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. **Nature**, v. 427 (6974), p. 523-527, 2004.

[45] DUREN, T., SARKISOV, L., YAGHI, O. M., SNURR, R. Q. - Design of new materials for methane storage. **Langmuir**, v. 20 (7), p. 2683-2689, 2004.

[46] ROWSELL, J. L. C., MILLWARD, A. R., PARK, K. S., YAGHI, O. M. - Hydrogen Sorption In Functionalized Metal-Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126 (18), p. 5666-5667, 2004.

[47] ROWSELL, J. L. C., YAGHI, O. M. - Metal-Organic Frameworks: A New Class Of Porous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73 (1-2), p. 3-14, 2004.

[48] TRANCHEMONTAGNE, D. J., PARK, K. S., FURUKAWA, H., ECKERT, J., KNOBLER, C. B., YAGHI, O. M. - Hydrogen Storage in New Metal-Organic

Frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116 (24), p. 13143-13151, 2012.

[49] TRANCHEMONTAGNE, D. J. L., NI, Z., O'KEEFE, M., YAGHI, O. M. - Reticular chemistry of metal-organic polyhedra. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 47 (28), p. 5136-5147, 2008.

[50] BUX, H., CHMELIK, C., KRISHNA, R., CARO, J. - Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion. **Journal of Membrane Science**, v. 369 (1-2), p. 284-289, 2010.

[51] BUX, H., LIANG, F. Y., LI, Y. S., CRAVILLON, J., WIEBCKE, M., CARO, J. - Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131 (44), p. 16000+, 2009.

[52] CARO, J. - New nanoporous Molecular Sieve Membranes: Zeolites versus MOFs - Winners and Losers. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 82 (6), p. 837-847, 2010.

[53] HERTAG, L., BUX, H., CARO, J., CHMELIK, C., REMSUNGREN, T., KNAUTH, M., FRITZSCHE, S. - Diffusion of CH₄ and H₂ in ZIF-8. **Journal of Membrane Science**, v. 377 (1-2), p. 36-41, 2011.

[54] LI, Y. S., LIANG, F. Y., BUX, H. G., YANG, W. S., CARO, J. - Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 354 (1-2), p. 48-54, 2010.

[55] MOGGACH, S. A., BENNETT, T. D., CHEETHAM, A. K. - The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of

a High-Pressure Phase at 1.47 GPa. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48 (38), p. 7087-7089, 2009.

[56] FAIREN-JIMENEZ, D.,MOGGACH, S. A.,WHARMBY, M. T.,WRIGHT, P. A.,PARSONS, S.,DUREN, T. - Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133 (23), p. 8900-8902, 2011.

[57] VENNA, S. R.,CARREON, M. A. - Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132 (1), p. 76-+, 2009.

[58] VENNA, S. R.,JASINSKI, J. B.,CARREON, M. A. - Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132 (51), p. 18030-18033, 2010.

[59] PEREZ, E. V.,BALKUS, K. J.,FERRARIS, J. P.,MUSSELMAN, I. H. - Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. **Journal of Membrane Science**, v. 328 (1-2), p. 165-173, 2009.

[60] ORDONEZ, M. J. C.,BALKUS, K. J.,FERRARIS, J. P.,MUSSELMAN, I. H. - Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid (R) mixed-matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 361 (1-2), p. 28-37, 2010.

[61] DAI, Y.,JOHNSON, J. R.,KARVAN, O.,SHOLL, D. S.,KOROS, W. J. - Ultem[®]/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations. **Journal of Membrane Science**, v. 401-402, p. 76-82, 2012.

[62] ZHANG, C.,DAI, Y.,JOHNSON, J. R.,KARVAN, O.,KOROS, W. J. - High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations. **Journal of Membrane Science**, v. 389 (0), p. 34-42, 2012.

[63] KOROS, W. J., MOORE, T. T. - Organic-inorganic hybrid membrane materials for gas separation. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 225 p. U593-U593, 2003.

[64] GONZO, E. E., PARENTIS, M. L., GOTTIFREDI, J. C. - Estimating models for predicting effective permeability of mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 277 (1-2), p. 46-54, 2006.

[65] HASHEMIFARD, S. A., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T. - Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models. **Journal of Membrane Science**, v. 347 (1-2), p. 53-61, 2009.

[66] MOORE, T. T., MAHAJAN, R., VU, D. Q., KOROS, W. J. - Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases. **Aiche Journal**, v. 50 (2), p. 311-321, 2004.

[67] BOUMA, R. H. B., CHECCHETTI, A., CHIDICHIMO, G., DRIOLI, E. - Permeation through a heterogeneous membrane: The effect of the dispersed phase. **Journal of Membrane Science**, v. 128 (2), p. 141-149, 1997.

[68] PETROPOULOS, J. H. - A Comparative-Study Of Approaches Applied To The Permeability Of Binary Composite Polymeric Materials. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 23 (7), p. 1309-1324, 1985.

[69] ZIMMERMAN, C. M., SINGH, A., KOROS, W. J. - Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. **Journal of Membrane Science**, v. 137 (1-2), p. 145-154, 1997.

[70] MAHAJAN, R., KOROS, W. J. - Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1. **Polymer Engineering and Science**, v. 42 (7), p. 1420-1431, 2002.

[71] DUVAL, J. M., KEMPERMAN, A. J. B., FOLKERS, B., MULDER, M. H. V., DESGRANDCHAMPS, G., SMOLDERS, C. A. - PREPARATION OF ZEOLITE FILLED GLASSY POLYMER MEMBRANES. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 54 (4), p. 409-418, 1994.

[72] MAHAJAN, R., KOROS, W. J. - Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2. **Polymer Engineering and Science**, v. 42 (7), p. 1432-1441, 2002.

[73] MOORE, T. T. - **Effects of Materials, Processing, and Operating Conditions on the Morphology and Gas Transport Properties of Mixed Matrix Membranes**. 2004. The University of Texas at Austin, Austin.

[74] HASHEMIFARD, S. A., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T. - A new theoretical gas permeability model using resistance modeling for mixed matrix membrane systems. **Journal of Membrane Science**, v. 350 (1-2), p. 259-268, 2009.

[75] MICHAELS, A. S., BIXLER, H. J. - SOLUBILITY OF GASES IN POLYETHYLENE. **Journal of Polymer Science**, v. 50 (154), p. 393-&, 1961.

[76] MICHAELS, A. S., PARKER, R. B. - SORPTION AND FLOW OF GASES IN POLYETHYLENE. **Journal of Polymer Science**, v. 41 (138), p. 53-71, 1959.

[77] MICHAELS, A. S., BIXLER, H. J. - FLOW OF GASES THROUGH POLYETHYLENE. **Journal of Polymer Science**, v. 50 (154), p. 413-&, 1961.

[78] PERERA, D. Y. - On adhesion and stress in organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 28 (1), p. 21-23, 1996.

[79] PERERA, D. Y., VANDENEYNDE, D. - INTERNAL-STRESS IN PIGMENTED THERMOPLASTIC COATINGS. **Journal of Coatings Technology**, v. 53 (678), p. 40-45, 1981.

[80] CROLL, S. G. - ORIGIN OF RESIDUAL INTERNAL-STRESS IN SOLVENT-CAST THERMOPLASTIC COATINGS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23 (3), p. 847-858, 1979.

[81] CROLL, S. G. - EFFECT OF TITANIA PIGMENT ON THE RESIDUAL STRAIN, GLASS-TRANSITION AND MECHANICAL-PROPERTIES OF A PMMA COATING. **Polymer**, v. 20 (11), p. 1423-1430, 1979.

[82] EIRAS, D. - **Tenacificação de Polipropileno com Nanopartículas de Carbonato de Cálcio**. 2009. Dissertação, Engenharia de Materiais Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

[83] EIRAS, D., PESSAN, L. A. - Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 12 (4), p. 517-522, 2009.

[84] MAHAJAN, R., BURNS, R., SCHAEFFER, M., KOROS, W. J. - Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86 (4), p. 881-890, 2002.

[85] KELLEY, F. N., BUECHE, F. - Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. **Journal of Polymer Science**, v. 50 (154), p. 549-556, 1961.

[86] PECHAR, T. W., KIM, S., VAUGHAN, B., MARAND, E., BARANAUSKAS, V., RIFFLE, J., JEONG, H. K., TSAPATSI, M. - Preparation and characterization of

a poly(imide siloxane) and zeolite L mixed matrix membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 277 (1-2), p. 210-218, 2006.

[87] PECHAR, T. W., KIM, S., VAUGHAN, B., MARAND, E., TSAPATSIS, M., JEONG, H. K., CORNELIUS, C. J. - Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations. **Journal of Membrane Science**, v. 277 (1-2), p. 195-202, 2006.

[88] PECHAR, T. W., TSAPATSIS, M., MARAND, E., DAVIS, R. - Preparation and characterization of a glassy fluorinated polyimide zeolite-mixed matrix membrane. **Desalination**, v. 146 (1-3), p. 3-9, 2002.

[89] HUANG, Z., LI, Y., WEN, R., TEOH, M. M., KULPRATHIPANJA, S. - Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES-zeolite 4A mixed matrix membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101 (6), p. 3800-3805, 2006.

[90] JIANG, L. Y., CHUNG, T. S., KULPRATHIPANJA, S. - An investigation to revitalize the separation performance of hollow fibers with a thin mixed matrix composite skin for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 276 (1-2), p. 113-125, 2006.

[91] VU, D. Q., KOROS, W. J., MILLER, S. J. - Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - I. Preparation and experimental results. **Journal of Membrane Science**, v. 211 (2), p. 311-334, 2003.

[92] ZORNOZA, B., ESEKHILE, O., KOROS, W. J., TELLEZ, C., CORONAS, J. - Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v. 77 (1), p. 137-145, 2010.

[93] LI, Y.,CHUNG, T. S.,CAO, C.,KULPRATHIPANJA, S. - The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 260 (1-2), p. 45-55, 2005.

[94] LI, Y.,GUAN, H. M.,CHUNG, T. S.,KULPRATHIPANJA, S. - Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 275 (1-2), p. 17-28, 2006.

[95] SEN, D.,KALIPCILAR, H.,YILMAZ, L. - Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 303 (1-2), p. 194-203, 2007.

[96] LIU, J. Q.,BAE, T. H.,QIU, W. L.,HUSAIN, S.,NAIR, S.,JONES, C. W.,CHANCE, R. R.,KOROS, W. J. - Butane isomer transport properties of 6FDA-DAM and MFI-6FDA-DAM mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 343 (1-2), p. 157-163, 2009.

[97] ZORNOZA, B.,TELLEZ, C.,CORONAS, J. - Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 368 (1-2), p. 100-109, 2010.

[98] WARD, J. K.,KOROS, W. J. - Crosslinkable mixed matrix membranes with surface modified molecular sieves for natural gas purification: II. Performance characterization under contaminated feed conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 377 (1-2), p. 82-88, 2011.

[99] YAMPOLSKII, Y.,SHISHATSKII, S.,ALENTIEV, A.,LOZA, K. - Group contribution method for transport property predictions of glassy polymers:

focus on polyimides and polynorbornenes. **Journal of Membrane Science**, v. 149 (2), p. 203-220, 1998.

[100] YAMPOLSKII, Y., SHISHATSKII, S., ALENTIEV, A., LOZA, K. - Correlations with and prediction of activation energies of gas permeation and diffusion in glassy polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 148 (1), p. 59-69, 1998.

[101] ROBESON, L. M., SMITH, C. D., LANGSAM, M. - A Group Contribution Approach To Predict Permeability And Permselectivity Of Aromatic Polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 132 (1), p. 33-54, 1997.

[102] DIMARZIO, E. A., CASTELLANO, C., YANG, A. - Glass temperature depression of polymer by use of mixed solvents: A colligative property. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 34 (3), p. 535-543, 1996.

[103] WANG, B. G., YAMAGUCHI, T., NAKAO, S. - Prediction of solvent solubility, diffusivity and permeability in glassy polymeric membranes. **Polymer**, v. 42 (12), p. 5225-5232, 2001.

[104] WANG, B. G., MIYAZAKI, Y., YAMAGUCHI, T., NAKAO, S. - Design of a vapor permeation membrane for VOC removal by the filling membrane concept. **Journal of Membrane Science**, v. 164 (1-2), p. 25-35, 2000.

[105] WANG, B. G., YAMAGUCHI, T., NAKAO, S. - Effect of molecular association on solubility, diffusion, and permeability in polymeric membranes. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 38 (1), p. 171-181, 2000.

[106] HONG, X., JEAN, Y. C., YANG, H. J., JORDAN, S. S., KOROS, W. J. - Free-volume hole properties of gas-exposed polycarbonate studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. **Macromolecules**, v. 29 (24), p. 7859-7864, 1996.

[107] KRUCZEK, B., MATSUURA, T. - Effect of solvent on properties of solution-cast dense SPPO films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88 (5), p. 1100-1110, 2003.

[108] KHULBE, K. C., KRUCZEK, B., CHOWDHURY, G., GAGNE, S. - Surface morphology of homogeneous and asymmetric membranes made from poly(phenylene oxide) by tapping mode atomic force microscope. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59 (7), p. 1151-1158, 1996.

[109] HONG, S. U. - Prediction Of Polymer-Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34 (7), p. 2536-2544, 1995.

[110] VRENTAS, J. S., VRENTAS, C. M. - Solvent self-diffusion in glassy polymer-solvent systems. **Macromolecules**, v. 27 (20), p. 5570-5576, 1994.

[111] VRENTAS, J. S., VRENTAS, C. M. - Evaluation of a sorption equation for polymer-solvent systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51 (10), p. 1791-1795, 1994.

ANEXO A: EQUACIONAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA ZIF-8 A PARTIR DAS PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA

Neste equacionamento o modelo de Maxwell é aplicado 2 vezes. Na primeira delas calcula-se uma permeabilidade efetiva (P_{eff}) que representa a permeabilidade de uma fase formada pela zeólita e pela região interfacial.

$$P_{eff} = P_i \left[\frac{P_d + 2P_i - 2\phi_s(P_i - P_d)}{P_d + 2P_i + \phi_s(P_i - P_d)} \right]$$

$$\phi_s = \frac{\phi_d}{\phi_d + \phi_l} = \frac{r_d^3}{(r_d + l_i)^3}$$

Em que:

P_{eff} é a permeabilidade da pseudofase formada pela zeólita e pela interface.

P_d é a permeabilidade da zeólita

P_i é a permeabilidade do polímero na interface

r_d é o raio da partícula

l_i é a espessura da interface

Uma vez obtida, o valor de P_{eff} é substituído na equação abaixo para determinar a permeabilidade da membrana (P_{3MMM}).

$$P_{3MMM} = P_c \left[\frac{P_{eff} + 2P_c - 2(\phi_d + \phi_l)(P_c - P_{eff})}{P_{eff} + 2P_c + (\phi_s + \phi_l)(P_c - P_{eff})} \right]$$

Em que:

P_c é a permeabilidade da fase contínua

ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa

ϕ_i é a fração volumétrica da interface

Como o valor da permeabilidade da ZIF-8 não era conhecido os cálculos foram realizados com intuito de determinar este valor, assim as equações acima foram reescritas para determinar o valor de P_d .

$$P_d = \frac{(2(P_i^2)(1-\phi_s)) - (P_i \cdot P_{eff}(2+\phi_s))}{P_{eff} - (P_{eff}\phi_s) - \phi_i - (2\phi_s\phi_i)}$$

$$P_{eff} = \frac{(2(P_c^2)(1-\phi_d-\phi_i)) - (P_c P_{3MMM}(2+\phi_i))}{P_{3MMM} - (\phi_d P_{3MMM}) - (\phi_i P_{3MMM}) - (P_c) - (2\phi_d P_c) - (2\phi_s P_c)}$$

Através deste equacionamento foram determinados os valores de P_d , l_i e β . Para isso as equações foram colocadas no software Excel para a realização dos cálculos. Para cada gás estudado foram atribuídos valores de l_i e β até que os valores de P_d e principalmente da seletividade da ZIF-8 ficassem próximos de valores coerentes com os resultados experimentais obtidos para as membranas de matriz mista.