



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

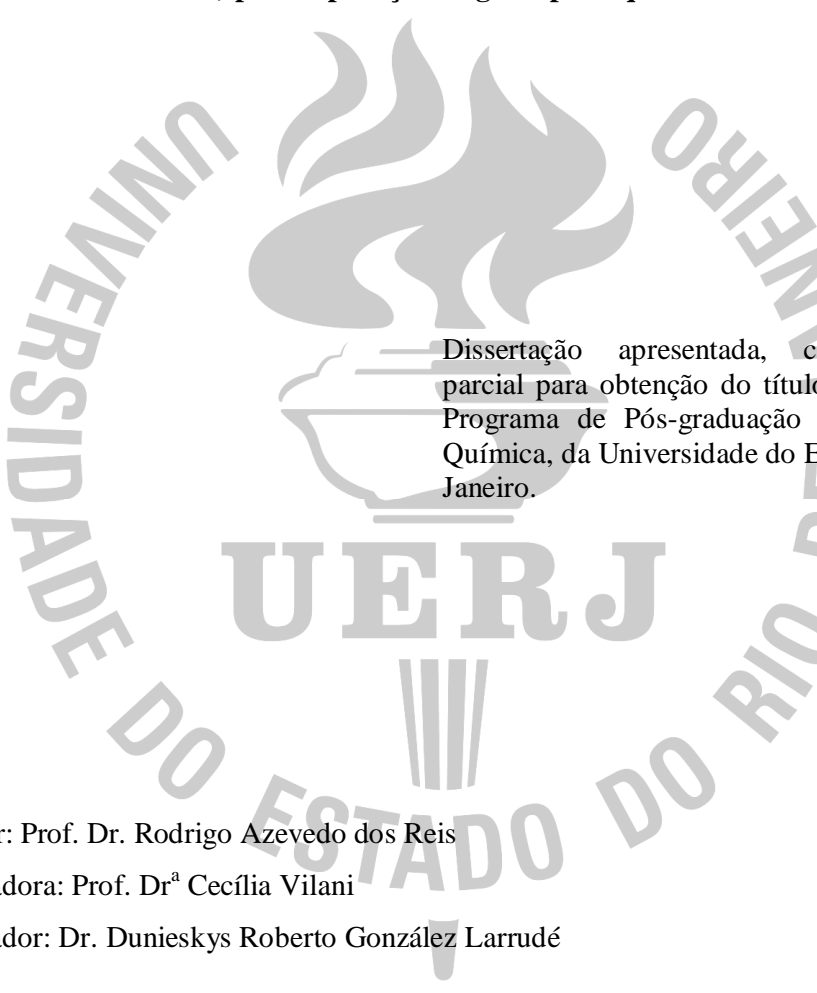
Antoniél Carlos Carolino Campos

Síntese e caracterização de filmes de nanopartículas de prata dispersas em poli(uretano-ureia) para separação de gases petroquímicos

Rio de Janeiro
2013

Antoniél Carlos Carolino Campos

Síntese e caracterização de filmes de nanopartículas de prata dispersas em poli(uretano-ureia) para separação de gases petroquímicos



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Co-orientadora: Prof. Dr^a Cecília Vilani

Co-orientador: Dr. Dunieskys Roberto González Larrudé

Rio de Janeiro
2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C198 Campos, Antoniel Carlos Carolino.
Síntese e caracterização de filmes de nanopartículas de prata dispersas em poli(uretano-ureia) para separação de gases petroquímicos. / Antoniel Carlos Carolino Campos. - 2013.
86 f.

Orientador: Rodrigo Azevedo dos Reis.
Orientador: Cecília Vilani.
Orientador: Dunieskys Roberto González Larrudé
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Nanopartículas - Teses. 2. Prata – Teses. 3. Matriz polimérica – Teses. I. Reis, Rodrigo Azevedo dos. II. Vilani, Cecília. III. Larrudé, Dunieskys Roberto González. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 541.68

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Antoniél Carlos Carolino Campos

**Síntese e caracterização de filmes de nanopartículas de prata dispersas em poli(uretano-
ureia) para separação de gases petroquímicos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Data da aprovação: 29 de novembro de 2013

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis (Orientador)
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr.^a Cecília Vilani (Co-orientadora)
Engenharia Química - PUC RIO

Dr. Dunieskys Roberto González Larrudé (Co-orientador)
Física – PUC RIO

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Engenharia Química - UFSC

Prof.^a Dra. Márcia Cerqueira Delpech
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Deborah Vargas Cesar
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro
2013

RESUMO

CAMPOS, A. C. C. *Síntese e caracterização de filmes de nanopartículas de prata dispersas em poli(uretano-ureia) para separação de gases petroquímicos*. 2013. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

A utilização de novos materiais aplicados aos processos de separação por membranas tem sido objeto de constante pesquisa acadêmica e tecnológica. Na permeação de gases petroquímicos, a modificação de estruturas poliméricas e o uso de membranas de transporte facilitado por adição de sais contendo metais ou nanopartículas destacam-se dentre as opções disponíveis. Os objetivos deste trabalho foram avaliar alterações químicas, estruturais e térmicas na matriz polimérica de poli(uretano-ureia) (PUU) provocadas pela adição de nanopartículas de prata (AgNps) e obter dados de permeabilidade de gases petroquímicos (C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 e N_2) para avaliar a influência das AgNps no transporte desses gases através do filme polimérico. Alterações nos espectros de FTIR nas bandas de estiramento das ligações C-O-C e C=O (uretânica e ureica), e deslocamentos nos picos de difração, demonstram que houve interação entre as AgNps e o oxigênio éter do PUU. A interação com as AgNps diminuiu a estabilidade térmica dos domínios flexíveis do polímero, região onde são encontrados os grupos éteres. As imagens de TEM mostraram que houve baixa dispersão das Nps na matriz polimérica. A interação das AgNps com o grupo éter diminuiu a permeabilidade de todos os gases, porém a redução da permeabilidade do CO_2 e do C_2H_4 foi muito mais significativa, mostrando a interferência das AgNps na sorção desses dois gases. O transporte facilitado de olefinas através dos filmes poliméricos não foi observado, em parte, causado pela baixa dispersão das AgNps na matriz polimérica. Apesar da interação, não foi possível responder se a superfície das Nps estava ativada para o transporte facilitado. Contudo, através dos resultados do trabalho foi possível propor um mecanismo de interação entre as AgNps e o PUU, e verificar como a presença das Nps pode alterar a interação da matriz polimérica com gases petroquímicos.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata. Poli(uretano-urea). Permeação de gás.

ABSTRACT

CAMPOS, A. C. C. *Synthesis and characterization of films of silver nanoparticles dispersed in poly(urethane-urea) for the separation of petrochemical gases*. 2013. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The use of new materials applied to processes of membrane separation has been the target of constant academic and technological researches. In permeation of petrochemical gases, the modification of polymeric structure to form facilitated transport membranes are one of the worthy available options. In this sense, the goal of this work is, not only evaluate the influence of the addition of silver nanoparticles (AgNps) in the chemical, morphological and thermal properties of poly(urethane urea) (PUU) films, but also obtain permeability data for some petrochemical gases (C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 e N_2). FTIR spectra exhibited changes in the C-O-C and C=O stretching bands profile of (from urethane and urea groups) and XRD analyses exhibited shifts in peaks. These results demonstrate the AgNps interacted with the ether oxygen of PUU. The interaction with AgNps reduced the thermal stability of polymer soft segments, where the ether linkages are located. TEM images showed a lower dispersion of Np in the polymer matrix. The interaction between AgNps and ether groups also decreased the permeability of all gases. Reduction of CO_2 and C_2H_4 permeability were clear, demonstrating the hindrance of AgNps in the sorption of both gases. The olefin transport facilitated through the polymeric films was not verified. . This is partially caused by the lower dispersion of AgNps in the polymer matrix. Although an interaction between the AgNps and ether oxygen was observed, it was not possible to confirm if the Nps surface was really activated to facilitated transport. However, considering the results obtained it was possible to propose the interaction mechanism between AgNps and PUU; and also to indicate how the presence of Nps can change the interaction between the polymeric matrix and the petrochemical gases.

Keywords: Silver nanoparticles. Poly(urethane-urea). Gas permeation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação do transporte de gases através da membrana	16
Figura 2 – Representação do transporte de gases através da membrana	18
Figura 3 – Permeabilidade em função do volume molar para um polímero elastomérico (borracha natural) e um polímero vítreo (poli(éter-imida))	22
Figura 4 – Representação do mecanismo de transporte facilitado em membranas	23
Figura 5 – Complexação π entre olefinas e a Ag^+	25
Figura 6 – Seletividade ideal de propileno/propano vs. permeabilidade de propileno puro através de membranas de polímeros com sais de prata dissolvidos	26
Figura 7– Mecanismo proposto para estabilização de Nps metálicas em meio aquoso por DMAP e PVP.....	30
Figura 8 – Esquema simplificado da formação do pré-polímero e da extensão de cadeia durante a síntese das dispersões aquosas de PUs e PUUs.....	33
Figura 9 – Representação da estrutura dos domínios de um poliuretano segmentado	35
Figura 10 – Comportamento das partículas de PUU em meio aquoso. A figura mostra um exemplo de um PUU aniônico.....	36
Figura 11 – Possíveis estruturas do PUU com potencial para estabilizar as Nps no meio aquoso	37
Figura 12 – Desagregação das AgNps em meio aquoso por ultrassom	44
Figura 13 – Imagens de SEM das AgNps	45
Figura 14 – Espectro de XPS para as amostras das nanopartículas de Ag utilizadas neste trabalho.....	46
Figura 15 – TGA das AgNps contendo PVP como estabilizante	46
Figura 16 – Espectro de XPS tipo <i>survey</i> do filme AgNps<0,2%	47
Figura 17 – Espectro de XPS de alta resolução da prata no filme AgNps<0,2%.....	48
Figura 18 – Espectros de FTIR de todos os filmes de PUU preparados.....	49
Figura 19 – Regiões do espectro de absorção IR onde ocorreram as principais mudanças com a adição das AgNps.....	51
Figura 20 – Representação esquemática das interações do grupo éter	53
Figura 21 – Difractogramas dos filmes preparados e das AgNps	54
Figura 22 – Imagens de TEM dos filmes. Teores de AgNps dos filmes: a) <0,2%; b)0,2% e C) 1%.	55

Figura 23 – Curvas de TGA dos filmes	58
Figura 24 – Curvas de DTG dos filmes	58
Figura 25 – Permeabilidade a $297,8 \pm 2,3$ K de CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e N_2 em função do teor de AgNps	59
Figura 26 – Interação entre o CO_2 e compostos carbonilados.....	62
Figura 27 – Interação do oxigênio do grupo éter com CO_2 e C_2H_4 : Interação com a) CO_2 e b) C_2H_4	62
Figura 28 – Imagens de SEM das AgNps dos ensaios preliminares	75
Figura 29 – Espectros de FTIR de todos os filmes	76
Figura 30 – Difractogramas de todos os filmes.....	77
Figura 31 – TGA e DTG do filme de PUU	78
Figura 32 – TGA e DTG do filme AgNps <0,2% inf.	78
Figura 33 – TGA e DTG do filme AgNps <0,2% sup.	79
Figura 34 – TGA e DTG do filme AgNps <0,2%	79
Figura 35 – TGA e DTG do filme AgNps 0,2%	79
Figura 36 – TGA e DTG do filme AgNps 1%	80
Figura 37 – TGA e DTG do filme AgNps 2%	80
Figura 38 – TGA e DTG do filme AgNps 6%	80
Figura 39 – Representação da célula de permeação utilizada nos testes.	81
Figura 40 – Fases da curva de $P_p \times t$	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos principais trabalhos que utilizaram Nps no transporte facilitado de olefinas leves	30
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese da dispersão aquosa de PUU	38
Tabela 3 – Informações de todos os filmes preparados	40
Tabela 4 – Filmes analisados no trabalho	41
Tabela 5 – Dados de RSF e área dos elementos encontrados na Figura 16	48
Tabela 6– Principais bandas de absorção identificados na Figura 18.....	49
Tabela 7 – Diâmetro médio e posições dos picos das AgNps a partir da Figura 21	54
Tabela 8– Valores de T_{onset} dos filmes	57
Tabela 9 – Valores de maior $T_{vmáx}$ dos filmes.....	57
Tabela 10 – Valores de permeabilidade da Figura 24 e a α^{id} (C_2H_4/C_2H_6) para cada filme.....	60
Tabela 11 – Condensabilidade e tamanho das moléculas dos gases avaliados	60
Tabela 12– Informações dos ensaios preliminares de dispersão das AgNps	74
Tabela 13 – Testes de permeação no filme PUU.....	85
Tabela 14 – Testes de permeação no filme AgNps <0,2%	85
Tabela 15 – Testes de permeação no filme AgNps 0,2%	85
Tabela 16 – Testes de permeação no filme AgNps 1%	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
Ag	Prata
AgNps	Nanopartículas de prata
Al	Alumínio
ATR	Acessório de reflectância total atenuada
CH ₄	Metano
C ₂ H ₄	Eteno
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₆	Propeno
C ₃ H ₈	Propano
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
CO ₂	Dióxido de carbono
DMPA	Ácido dimetilolpropiónico
DMAP	4 - dimetilaminopiridina
DRX	Difração de Raios - X
DTG	Termogravimetria derivativa
EDA	Etilenodiamina
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de Raios - X
EG-b-PG	Copolímero em bloco à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico)
EUA	Estados Unidos da América
ETOH	Etanol
EPR	Poli(etileno-co-propileno)
FWHM	Largura do pico a meia altura
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier
HTPB	Poli(butadieno) hidroxilados
IPDI	Diisocianato de isoforona
Li	Lítio
Mg	Magnésio

N ₂	Nitrogênio
NCO ⁻	Isocianato
Nps	Nanopartículas
OH	Hidroxila
PEG	Poli(glicol etilênico)
PEO	Poli(etileno óxido)
POZ	Poli(2-etil-2-oxazolina)
PPG	Poli(glicol propilênico)
PU	Poli(uretano)
PUU	Poli(uretano-ureia)
PVP	Polivinilpirrolidona
RSF	Fator de sensibilidade relativo
SBS	Poli(butadieno-b-estireno-b-butadieno)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
T _{onset}	Temperatura inicial de degradação
TEA	Trietilamina
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
T _{vmáx}	Temperatura de máxima velocidade de perda de massa
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de Raios - X

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1 Mecanismo de sorção e difusão.....	15
1.2 Mecanismo de transporte facilitado	23
1.3 Transporte facilitado de olefinas	24
1.4 O uso das AgNps no transporte facilitado de olefinas	27
1.5 Poli(uretano-ureia) preparados a partir de dispersão aquosa.....	31
2 EXPERIMENTAL	38
2.1 Síntese da dispersão aquosa de poli(uretano-ureia) (PUU)	38
2.2 Preparo dos filmes de PUU+AgNps.....	39
2.3 Espectrometria de fótoelétrons excitados por raio X (XPS).....	41
2.4 Espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de	41
2.5 Difração de raio X (DRX)	42
2.6 Microscopia de transmissão eletrônica (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
2.7 Análise termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivativa (DTG)	42
2.8 Testes de Permeabilidade.....	43
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
3.1 Tamanho, estado de oxidação e concentração de agente estabilizante das AgNps em pó	45
3.2 Concentração de prata do filme AgNps<0,2%.....	46
3.3 Alterações químicas do PUU provocadas pela adição de AgNps.....	48
3.4 Avaliação da estrutura cristalina das AgNps na matriz polimérica.....	53
3.5 Morfologia dos filmes de PUU+AgNps.....	55
3.6 Influência das AgNps na estabilidade térmica dos filmes.....	56
3.7 Permeabilidade.....	59
CONCLUSÕES	65
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A — Testes preliminares e outros filmes de PUU+AgNps preparados.....	74
APÊNDICE B — Análises de TGA e DTG.....	78
APÊNDICE C — Equacionamento e das hipóteses por trás dos testes de permeação	81

INTRODUÇÃO

O eteno (ou etileno) é o principal insumo para a indústria petroquímica e é o bloco de construção para uma gama de produtos utilizados por grande parte da população mundial. Polímeros como a família dos polietilenos (PE), alguns poliésteres, o poli(cloreto de vinila) (PVC), dentre muitos, dependem diretamente dessa olefina leve. Atualmente, a demanda por utensílios e aparelhos que empregam esses polímeros ou seus derivados na sua composição, faz aumentar a produção de olefinas leves ao redor do mundo. A maior quantidade de plantas novas para a produção desses gases olefínicos se encontra na Ásia, onde está o maior exportador mundial de mercadorias manufaturadas que empregam esses polímeros: a China.

A demanda por propeno (ou propileno) também aumentou juntamente com a de eteno. O propeno é utilizado, principalmente, na produção de polipropileno, acrilonitrila, óxido de propeno e ácido acrílico. Por sua vez, esses também possuem grande importância na indústria petroquímica (HYDE, 2012; RAPPAPORT, 2011). No Brasil, a demanda pelas olefinas leves também aumentou. Até 2015, segundo dados da ABIQUIM, a expectativa é que a demanda por eteno e propeno será, respectivamente, cerca de 6,5 milhões de toneladas e 4,3 milhões de toneladas (MOREIRA, 2008).

De maneira geral, essas olefinas leves são obtidas principalmente através do craqueamento a vapor da nafta (REN; PATEL, M.; BLOK, 2006; REN; PATEL, M. K.; BLOK, 2008). O craqueamento a vapor é o processo mais intenso em energia na indústria petroquímica, grande parte dessa energia está destinada ao processo de separação das correntes gasosas resultantes. Somente nos EUA estima-se que a separação olefinas/parafinas leves consuma cerca de $1,2 \times 10^{14}$ Btu por ano (ELDRIDGE, 1993). Essa separação é feita em grandes colunas de destilação criogênica de difícil operação, com muitos pratos de separação e alta taxa de refluxo. A dificuldade na separação de olefinas e parafinas justifica o intenso uso de energia nessa operação, pois as moléculas possuem pontos de ebulição bem próximos (MERKEL et al., 2007).

Uma alternativa à destilação criogênica é o processo de separação por membranas, que é menos intenso em energia. Mas para que a separação por membranas se torne viável, alguns aspectos precisam ser levados em consideração: a membrana deve ser capaz de realizar a separação com uma seletividade adequada e deve resistir às condições de operação num longo período de tempo (BERNARDO; DRIOLI; GOLEMME, 2009). Todavia, isso ainda não foi alcançado de maneira eficaz. Portanto há uma busca por materiais capazes de atuar como membrana para realizar essa separação (FAIZ; LI, 2012a). As membranas poliméricas que

somente utilizam o mecanismo de sorção e difusão para separação de gases, na maioria dos casos, à medida que a seletividade de uma membrana aumenta em relação a um tipo de molécula de gás, ocorre uma perda de fluxo através da membrana, e ao passo que o fluxo aumenta, diminui a seletividade. Esse efeito antagônico entre seletividade e fluxo é uma característica limitante da separação realizada por sorção e difusão (BURNS; KOROS, 2003; POZUN; HENKELMAN, 2010).

Além do mecanismo de sorção e difusão (transporte passivo), outro mecanismo de transporte de massa pode ocorrer nas membranas densas: o mecanismo de transporte facilitado. Esse mecanismo atua de maneira complementar ao de sorção e difusão. No transporte facilitado, um agente carreador se liga reversivelmente e seletivamente a uma molécula alvo, aumentando assim o fluxo da mesma. Esse tipo de transporte não está acessível às moléculas inertes que não são capazes de interagir com o carreador (FAIZ; LI, 2012b). Além disso, o transporte facilitado possui um grande potencial na economia de energia, pois melhora simultaneamente a seletividade e a permeabilidade das membranas, diferentemente do transporte passivo (KIM et al., 2006).

O uso de polímeros com sais de prata é um material amplamente pesquisado para esse intuito (HONG; KIM; KANG, 2000; KANG et al., 2006; KIM et al., 2004), porém não mantém suas propriedades de separação em longos períodos de operação devido principalmente a redução dos íons de Ag^+ (KANG et al., 2006; MERKEL et al., 2007). A utilização de nanopartículas metálicas, principalmente as nanopartículas de prata (AgNps), começou a ser explorada na sequência dos estudos focados na separação olefina/parafina por membranas (KANG et al., 2007). Como resultado, as propriedades de separação dos filmes poliméricos foram mantidas em tempos maiores de operação. A utilização das AgNps está diretamente relacionada com uma boa dispersão da mesma na matriz polimérica e ativação de sua superfície através de polarizadores adequados (KANG; KANG, 2011).

Os filmes poliméricos de poliuretanos (PUs) e poli(uretano-ureia)s (PUUs) sintetizados a partir de dispersões aquosas possuem características que podem auxiliar em uma boa dispersão e ativação das AgNps para o transporte facilitado de olefinas leves. As carbonilas uretânica e ureica, além do próprio ânion carboxilato oriundo do emulsificante interno, possuem um grande potencial para estabilizar as AgNps em meio aquoso e ativá-las para o transporte facilitado de olefinas. Os PUUs possuem resistência mecânica superior aos PUs (PINCHUK, 1996) e tem sido estudados como polímero para separação de gases com foco na avaliação da permeabilidade de CO_2 (BARBOSA, 2011; COUTINHO; DELPECH, 2004; COUTINHO; DELPECH; GARCIA, 2002; PEREIRA, 2012). Pereira (2012) avaliou a

seletividade ideal CO_2/CH_4 (α^{id}) estimulado pela remoção de CO_2 do gás natural (CH_4). Em um dos filmes de PUU (à base de poli(glicol propilênico) (PPG)) encontrou-se uma seletividade de 54 com permeabilidades de 189 Barrer (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTTP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$) para CO_2 e 3,5 Barrer para CH_4 (parafina). Filmes como esse, à base de poliéter, com alta permeabilidade para CO_2 também apresentam permeabilidade elevadas para olefinas leves (LIN; FREEMAN, 2004). Um cenário de baixa seletividade para parafinas leves, assim como para o CH_4 e uma elevada permeabilidade para olefinas leves é esperado. Diante disso, esse material possui um bom potencial para atuar como matriz polimérica para as membranas com AgNps, destinadas a separação olefinas/parafinas leves.

Por esse motivo, o presente trabalho tem como objetivos: dispersar AgNps metálicas em pó com 4% de polivinilpirrolidona (PVP) (agente estabilizante) em dispersões aquosas de PUU através de agitação ultrassônica de alta frequência e a partir dessas dispersões preparar filmes poliméricos; avaliar alterações químicas, estruturais e térmicas na matriz de PUU provocadas pela presença das AgNps; obter dados de permeabilidade de olefina leve (C_2H_4) e parafina leve (C_2H_6) além de CO_2 e N_2 , gases típicos de correntes petroquímicas, e de posse desses dados, avaliar a influência das AgNps no transporte desses gases através da matriz polimérica; verificar se nos teores de AgNps utilizados é possível ativar o transporte facilitado de olefinas leves.

A seguir, a estrutura do presente trabalho é apresentada.

O capítulo 1 está destinado a abordar de forma sucinta o mecanismo de sorção e difusão tradicional e aquele baseado em transporte facilitado. Os aspectos gerais envolvidos no mecanismo de transporte facilitado de olefinas leves em membranas densas também foram tratados. Logo após, serão destacados os mecanismos de transporte facilitado envolvendo AgNps em matrizes poliméricas. Finalmente serão introduzidas as características e propriedades do polímero utilizado neste trabalho, com foco na justificativa do uso do material como filme polimérico para separação olefinas/parafinas leves.

No capítulo 2, estão descritos o procedimento experimental da síntese das dispersões aquosas de PUU, a metodologia de preparo dos filmes de PUU+AgNps, a metodologia das caracterizações e dos testes de permeação de gases.

O capítulo 3 está destinado à apresentação e discussão dos resultados das caracterizações e dos testes de permeação.

As conclusões, sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas consultadas estão expostas na sequência.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O craqueamento a vapor da nafta é sem dúvida o processo mais intenso em energia da indústria petroquímica. Grande parte dessa energia está destinada ao processo de separação de olefinas e parafinas leves. Essa separação é muito importante, pois o eteno e o propeno são os produtos químicos orgânicos de maior produção mundial. O processo de separação atual ocorre em grandes colunas de destilação criogênica com 120-180 pratos e alta taxa de refluxo. Essa dificuldade na separação se baseia na pequena volatilidade relativa entre os componentes da mistura. Qualquer ganho energético ou melhora que seja conseguido no processo de separação já irá resultar em grande economia para indústria petroquímica, devido à larga escala de produção dessas olefinas leves (MERKEL et al., 2007).

Os impulsos iniciais da indústria para substituição da destilação criogênica por outra tecnologia menos intensa em energia estavam voltados para absorção reativa. Os gases a serem separados passam por colunas de absorção e dessorção (*stripping*) contendo sais de prata ou de cobre, onde as olefinas leves são extraídas. Essa técnica sofre com problemas de contaminantes das correntes de alimentação que podem envenenar o metal. As soluções não aquosas se mostram mais estáveis, mas também são sensíveis ao ar (oxigênio) e a umidade. Logo, ainda é necessário uma tecnologia que se mostre viável frente à destilação tradicional (SAFARIK; ELDRIDGE, 1998).

A tecnologia de separação por membranas possui boas condições para atuar na separação olefinas/parafinas leves. A separação de gases por membranas já é aplicada na indústria em casos como separação de nitrogênio do ar e de remoção de hidrogênio das refinarias a vapor (BERNARDO; DRIOLI; GOLEMME, 2009). Porém, os melhores materiais poliméricos disponíveis que são aplicados como membrana na separação de hidrocarbonetos saturados/insaturados, sob condições industriais, mostram uma seletividade real de 3-4. Para que a tecnologia de membranas seja utilizada em plantas de craqueamento a vapor ou de desidrogenação de propano em substituição ou complementando a destilação, uma seletividade de no mínimo 10 faz-se necessária (MERKEL et al., 2007).

Inicialmente, os maiores esforços para o desenvolvimento dessas membranas, com seletividades adequadas a separação olefinas/parafinas leves, estavam direcionados para a escolha de um polímero já existente ou para a modificação de estruturas poliméricas que pudessem ser aplicadas na construção das mesmas (BAI; SRIDHAR; KHAN, 1998; KROL; BOERRIGTER; KOOPS, 2001; TANAKA et al., 1996). À medida que os filmes poliméricos se tornavam mais seletivos às olefinas leves, eles perdiam em fluxo de permeado, o que não

tornava o processo viável (BURNS; KOROS, 2003; POZUN et al, 2010). Os filmes até então só separavam as moléculas pelo mecanismo de sorção-difusão através do polímero. Os melhores resultados em termos de seletividade ideal (α^{id}) foram obtidos por Tanaka et al. (1996), uma $\alpha^{id}(C_3H_6/C_3H_8)$ de 27 e 0,8 Barrer (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) de permeabilidade para olefina foram alcançadas.

Após esses esforços iniciais, o transporte facilitado de olefinas leves através de filmes poliméricos começou a ser explorado (PINNAU; TOY, 2001). Os carreadores mais utilizados no transporte facilitado de olefinas são sais de prata (AgNO_3 , AgBF_4 , AgCF_3SO_3 e outros) (HONG; KIM; KANG, 2000; KANG et al., 2006; KIM et al., 2004). Os resultados mais expressivos foram alcançados em matrizes poliméricas polares com átomos de oxigênio ou nitrogênio. Polímeros com sais de prata dissolvidos alcançaram $\alpha^{id}(C_3H_6/C_3H_8)$ acima de 10.000 com permeância de 45 GPU (1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$), e seletividade em mistura (50:50 vol% C_3H_6/C_3H_8) de gases na faixa de 40-60 (KANG et al., 2006; KIM et al., 2003).

Não obstante, esses sais de prata não mantinham suas propriedades de separação em longos períodos de separação, devido principalmente à redução dos íons de Ag^+ (KANG et al., 2006). A utilização das nanopartículas de prata (AgNps) como agente carreador para o transporte facilitado de olefinas leves surge nesse contexto, solucionando os problemas de desativação por redução envolvendo a Ag^+ (POZUN et al., 2011).

Diante desse panorama, a revisão bibliográfica deste trabalho buscará discorrer de forma sucinta o mecanismo de sorção e difusão tradicional e aquele baseado em transporte facilitado, fornecendo ferramentas para diferenciação entre ambos. Na sequência, serão abordados os aspectos gerais envolvidos no mecanismo de transporte facilitado de olefinas leves em membranas densas a partir de alguns trabalhos disponíveis na literatura. Logo após, serão destacados os mecanismos de transporte facilitado envolvendo AgNps em matrizes poliméricas. Finalmente serão introduzidas as características e propriedades do polímero utilizado neste trabalho, com o foco na justificativa do uso do material como filme polimérico para separação olefinas/parafinas leves.

1.1 Mecanismo de sorção e difusão

A força motriz que leva moléculas de um gás atravessarem uma membrana densa pode ser traduzida pela diferença de pressão parcial entre o lado da alimentação e do permeado (Figura 1). Nas condições reinantes nesse processo, essa diferença de pressão parcial

(diferença de concentração) representa o gradiente de potencial químico que é responsável pelo fluxo de gás. Os gases se solubilizam (sorção), em seguida ocorre a difusão das moléculas através da membrana; e no lado de menor pressão parcial ocorre a dessorção delas. Essas etapas são conhecidas como mecanismo de sorção e difusão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 1 – Representação do transporte de gases através da membrana



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

A sorção constitui a etapa de natureza termodinâmica da permeação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A concentração C_i de moléculas de gás na membrana está relacionada com a pressão parcial p_i desse gás na fase gasosa através do coeficiente de sorção ou solubilidade S . Na interface entre a fase gasosa e a membrana, tanto no lado da alimentação como do permeado, considera-se que há um equilíbrio termodinâmico. A partir de uma abordagem baseada na lei de Raoult modificada, onde a membrana é considerada uma solução do gás no material do qual a membrana é feita (e.g. um polímero), pode-se estabelecer uma relação linear entre C_i e p_i (BAKER, 2004; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Na lei de Raoult modificada (Equação 1), onde p_i é a pressão parcial, x_i é a fração molar de moléculas de gás i dentro do polímero, γ_i é o coeficiente de atividade desse gás, p_i^{sat} pressão de vapor do gás na temperatura do sistema; o γ_i das moléculas de gás em uma fase polimérica pode ser calculado utilizando-se o modelo de Flory-Huggins, por

exemplo. Nesse modelo, considerando o volume molar e a fração volumétrica da espécie penetrante muito menor que o volume molar e a fração volumétrica do polímero, pode-se chegar a Equação 2, onde χ é o parâmetro de interação entre as moléculas de um gás i com as cadeias poliméricas (BAKER, 2004; FLORY, 1942; MULDER, 1996).

$$p_i = x_i \gamma_i p_i^{sat} \quad (1)$$

$$\gamma_i = \exp[1 + \chi] \quad (2)$$

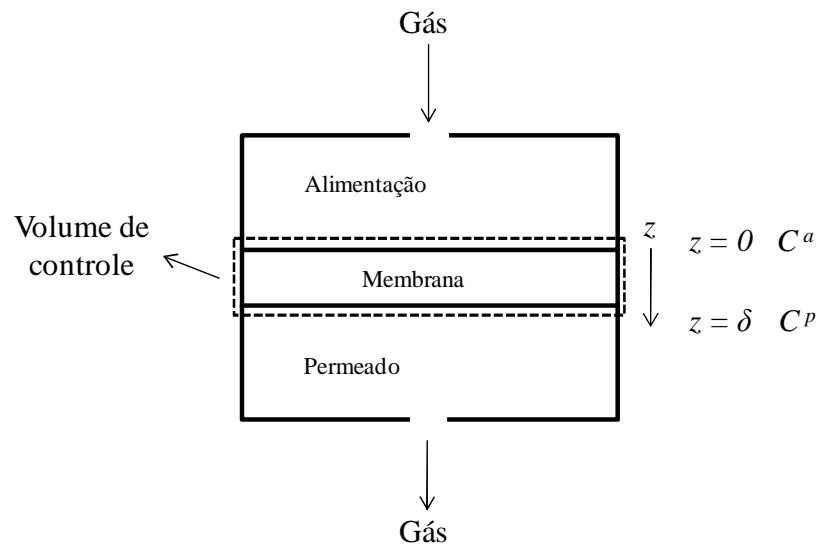
Supor que a fração volumétrica da espécie penetrante é muito menor que a do polímero implica em considerar a solubilidade de gases em materiais poliméricos muito baixa. Em soluções muito diluídas $x_i \approx C_i$. Nesse caso, γ_i é independente de C_i , como mostra a Equação 2. Através da Equação 1, pode-se identificar o coeficiente de solubilidade $S = 1/\gamma_i p_i^{sat}$. Uma vez que S seja independente da concentração, a abordagem da lei de Raoult modificada em ambos os lado da membrana (alimentação e permeado) considera o coeficiente S igual em ambas as interfaces de gás com o polímero. Desse modo, pode se obter um relação linear entre C_i e p_i :

$$C_i = S p_i \quad (3)$$

Desde que o polímero não possua algum tipo de interação preferencial com as moléculas envolvidas, o parâmetro de sorção é influenciado majoritariamente pela condensabilidade das moléculas. Moléculas mais condensáveis, geralmente moléculas maiores, possuem maior solubilidade em materiais poliméricos. As parafinas leves são mais condensáveis do que as olefinas, logo elas possuem maior coeficiente de solubilidade comparado às olefinas (BAKER, 2004; LIN; FREEMAN, 2004). Neste sentido, espera-se que materiais poliméricos, de um modo geral, apresentam maior seletividade de sorção às parafinas leves. Contudo, essa seletividade proporcionada pelo coeficiente de sorção não é suficiente para que haja uma separação desejada. Para que haja alguma seletividade em relação às olefinas, o polímero necessariamente precisa fazer algum tipo de interação preferencial com essas moléculas. Portanto, polímeros que apresentem grupos capazes de realizar essa interação (GHOSAL et al., 1996; LIN; FREEMAN, 2004) podem ser cogitados como material promissor para a separação olefinas/parafinas leves.

A difusão é a etapa cinética da permeação e está relacionada com a movimentação das moléculas do gás através da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Utilizando um balanço de massa no volume de controle indicado na Figura 2, pode-se concluir que o fluxo de um gás i (N_i) através do filme é constante. Para isso, considera-se que não haja reação química, envolvendo o gás e polímero ao longo do volume de controle ($R_i = 0$), que o regime de transferência de massa seja estacionário (não há variação com o tempo (t), $\partial C_i / \partial t = 0$) e que o fluxo de gás pela membrana ocorra majoritariamente através da espessura da mesma (direção do eixo z , Figura 2). Por meio dessas hipóteses, a equação da continuidade em base molar (Equação 4) pode ser simplificada, resultando na Equação 5, de onde se conclui que o fluxo de gás através da membrana é constante (CREMASCO, 2008).

Figura 2 – Representação do transporte de gases através da membrana



Legenda: os sobre-escritos a e p referem-se ao lado da alimentação e do permeado, respectivamente.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = R_i \quad (4)$$

$$\frac{\partial N_{i,z}}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

O fluxo total através da espessura da membrana (Equação 6) possui a contribuição difusiva ($J_{i,z}$) e convectiva ($J_{i,z}^c$). Como as moléculas de gás não estão se movimentando por nenhum processo convectivo através da membrana, pode-se desprezar a contribuição

convectiva ($J_{i,z}^c = 0$). Portanto o fluxo total é representado somente pelo fluxo difusivo, dado pela *lei de Fick* (Equação 7), onde D é o coeficiente de difusão do gás na membrana.

$$N_{i,z} = J_{i,z} + J_{i,z}^c \quad (6)$$

$$J_{i,z} = -D \frac{dC_i}{dz} \quad (7)$$

Em $z = 0$, $C_i = C_i^a$ e em $z = \delta$, $C_i = C_i^p$ (Figura 2); integrando-se a expressão da *lei de Fick* (Equação 7) ao longo da espessura δ da membrana, obtém-se:

$$J_{i,z} = \frac{D(C_i^a - C_i^p)}{\delta} \quad (8)$$

Na Equação 8, os sobre-escritos a e p referem-se ao lado da alimentação e do permeado, respectivamente.

O coeficiente de difusão D pode ser expresso por uma relação empírica usada frequentemente (Equação 9), onde D_0 é o coeficiente de difusão com concentração nula de permeante, κ é a constante relacionada aos efeitos de plastificação do permeante no polímero e Φ_i é a fração volumétrica do gás i na membrana (MULDER, 1996).

$$D = D_0 \exp(\kappa \cdot \Phi_i) \quad (9)$$

D_0 é determinado principalmente pelo tamanho e forma do permeante e pela matriz polimérica. Aumentando o tamanho do permeante o valor de D_0 diminui. Para um determinado penetrante o valor de D_0 pode aumentar com o aumento da flexibilidade das cadeias do polímero. A permeabilidade é muito mais influenciada pelo fator κ e pela fração volumétrica Φ_i do permeante, pois esses termos aparecem no expoente da função (Equação 9) (MULDER, 1996). A discriminação entre olefinas e parafinas leves na etapa de difusão é muito incipiente, pois essas moléculas possuem tamanhos bem semelhantes.

Da etapa de sorção, onde o coeficiente de sorção S foi considerado igual em ambos os lados da membrana, pode-se escrever:

$$C_i^a = S p_i^a \quad (10)$$

$$C_i^p = S p_i^p \quad (11)$$

No caso onde apenas gases puros estão envolvidos, a pressão parcial é igual à pressão total. Substituindo-se (10) e (11) em (8), chega-se a:

$$J_{i,z} = \frac{P}{\delta} (P^a - P^p) \quad (12)$$

$P(= DS)$ é a permabilidade do gás no filme polimérico, que é definido como o produto entre o coeficiente de difusão D e de sorção S .

As membranas densas para separação de gases são geralmente feitas de material polimérico. Informações preliminares a respeito de separação que um determinado material apresenta frente a gases diferentes são fornecidas através da seletividade ideal que é calculada conforme a Equação 13, com P^A e P^B sendo respectivamente as permeabilidades dos gases A e B :

$$\alpha_{A/B}^{id} = P^A / P^B \quad (13)$$

$$\alpha_{A/B} = (y_A^p / y_B^p) / (y_A^a / y_B^a) \quad (14)$$

Essa seletividade é diferente da seletividade real que é calculada numa mistura de gases, utilizando-se as composições (y) dos gases envolvidos em cada corrente (Equação 14). A grande diferença prática da seletividade real e a ideal são os efeitos de plastificação provocados ao se permear uma mistura de gases. À medida que um gás permeia pelo polímero e aumenta sua fração volumétrica na membrana, os efeitos da plastificação começam a aumentar a mobilidade segmental das cadeias poliméricas (BAKER, 2004). Isso altera significativamente o coeficiente de difusão, através do fator de plastificação (MULDER, 1996). O uso de polímeros com ligações cruzadas é uma das alternativas para mitigar esse efeito (FAIZ e LI, 2012b).

Embora a seletividade ideal não represente o que ocorra numa mistura, ela antecipa esclarecimentos que ajudam na escolha do material a ser utilizado como membrana.

Na maioria dos casos, à medida que a seletividade de uma membrana aumenta em relação a um tipo de molécula de gás, ocorre uma perda de fluxo através da membrana, e ao

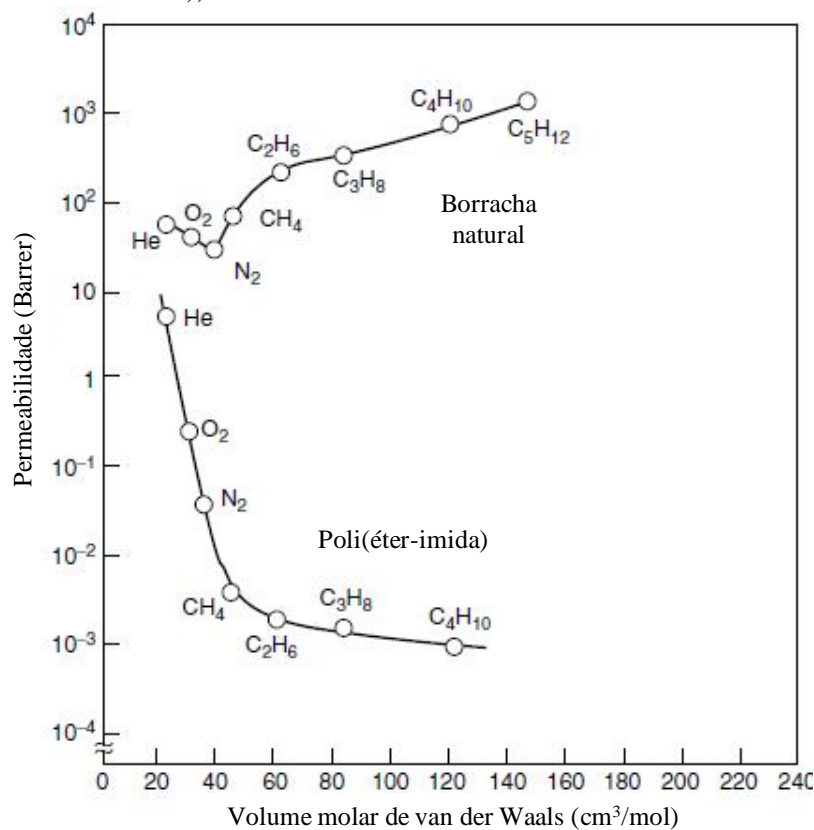
passo que o fluxo aumenta, diminui a seletividade. Esse efeito antagônico entre seletividade e fluxo, a troca de um pelo outro é uma característica limitante da separação realizada através do mecanismo de sorção e difusão (BURNS; KOROS, 2003; POZUN; HENKELMAN, 2010).

Os materiais poliméricos utilizados podem possuir características vítreas ou elastoméricas. Polímeros vítreos e elastoméricos possuem comportamentos diferentes em relação à permeabilidade de moléculas de gases diferentes. Polímeros vítreos discriminam moléculas majoritariamente na etapa de difusão. As moléculas maiores possuem maior dificuldade de se movimentarem em polímeros vítreos, pois suas cadeias possuem baixa mobilidade segmental. Portanto, de maneira geral, quanto maior a molécula, menor será a permeabilidade nesse tipo de polímero (BAKER, 2004).

Já nos polímeros elastoméricos, a etapa dominante é a sorção. Quanto mais condensáveis são as moléculas de um gás maior a facilidade de solubilização na matriz polimérica. Isso faz com que normalmente as moléculas maiores, que são mais condensáveis, possuam maior permeabilidade nesse tipo de polímero. Nos polímeros elastoméricos as cadeias poliméricas possuem grande liberdade com alta mobilidade segmental. Por isso acabam não discriminando na etapa de difusão, pois as moléculas de gás não encontram muito dificuldade na passagem pelo caminho difusional (BAKER, 2004).

Esse comportamento fica claro na Figura 3, onde a borracha natural é o polímero elastomérico e a poli(éter-imida) é o polímero vítreo.

Figura 3 – Permeabilidade em função do volume molar para um polímero elastomérico (borracha natural) e um polímero vítreo (poli(éter-imida))



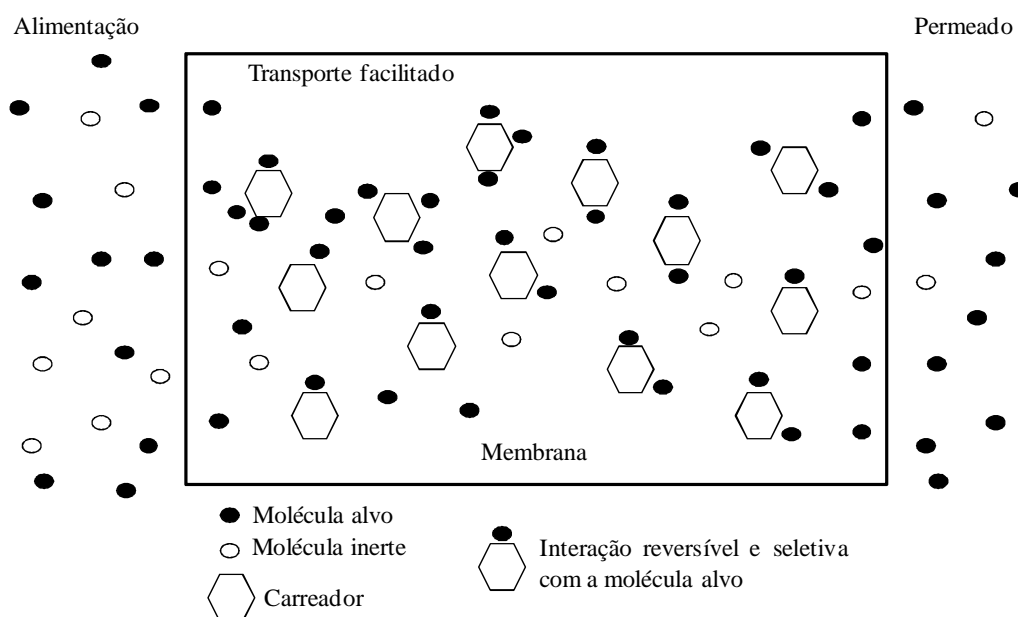
Fonte: Modificado de Baker (2004).

No filme de borracha natural a permeabilidade aumenta com o aumento do tamanho do permeante, isso ocorre, pois a etapa de sorção governa a permeabilidade. No filme de poli(éter-imida), a permeabilidade diminui com o aumento do tamanho do permeante, pois a difusão domina (BAKER, 2004). O uso de materiais poliméricos que possam mesclar as características dos polímeros vítreos e elastoméricos, pode ser uma das alternativas para tentar extrair as melhores características em relação ao fluxo e a seletividade das separações de gases. Os poliuretanos possuem essa qualidade, pois apresentam regiões com características elastoméricas e vítreas, podendo haver variação entre elas de acordo com a formulação utilizada (COUTINHO; DELPECH, 2000; COUTINHO; DELPECH; GARCIA, 2002; LI et al., 2011; LI; FREEMAN; EKINER, 2011).

1.2 Mecanismo de transporte facilitado

Além do mecanismo de sorção e difusão, outro mecanismo de transporte de massa pode ocorrer nas membranas densas: o mecanismo de transporte facilitado. Quando ocorre, esse mecanismo atua de maneira complementar ao de sorção e difusão. No transporte facilitado, um agente carreador interage reversivelmente e seletivamente com uma molécula alvo, aumentando assim o fluxo da mesma, resultando em concentrações maiores no permeado. Esse tipo de transporte não é acessível às moléculas inertes que não são capazes de interagir com o carreador, diminuindo assim sua concentração no permeado (Figura 4). Isso faz a seletividade das membranas que utilizam o transporte facilitado ficar muito acima das membranas que só utilizam o transporte passivo (sorção e difusão) (FAIZ; LI, 2012a). Para exemplificar o aumento da seletividade olefinas/parafinas leves através do transporte facilitado frente ao passivo, Kang et al. (2008) obtiveram um aumento na $\alpha(C_3H_6/C_3H_8)$ em misturas (50:50 vol% C_3H_6/C_3H_8) em torno de 22 vezes utilizando AgNps e Kim et al. (2003) obtiveram um aumento de 40-60 vezes utilizando sais de prata diante da mesma mistura.

Figura 4 – Representação do mecanismo de transporte facilitado em membranas



Fonte: O autor, 2013.

Além disso, o transporte facilitado possui um grande potencial na economia de energia, pois melhora simultaneamente a seletividade e a permeabilidade das membranas, diferentemente do transporte passivo (KIM et al., 2006).

Para que o transporte facilitado ocorra é necessário que os carreadores estejam bem dispersos ao longo do caminho difusional natural dos gases e em concentração suficiente para a ativação do transporte. Além disso, o próprio carreador necessita estar apto a interagir com as moléculas alvo dentro da matriz polimérica, isto é, o carreador precisa estar ativado para essa interação. Se por algum motivo essa capacidade interativa com a molécula alvo for prejudicada, o transporte facilitado não ocorrerá ou apresentará prejuízos na seletividade (KANG; KANG, 2011; KANG et al., 2007).

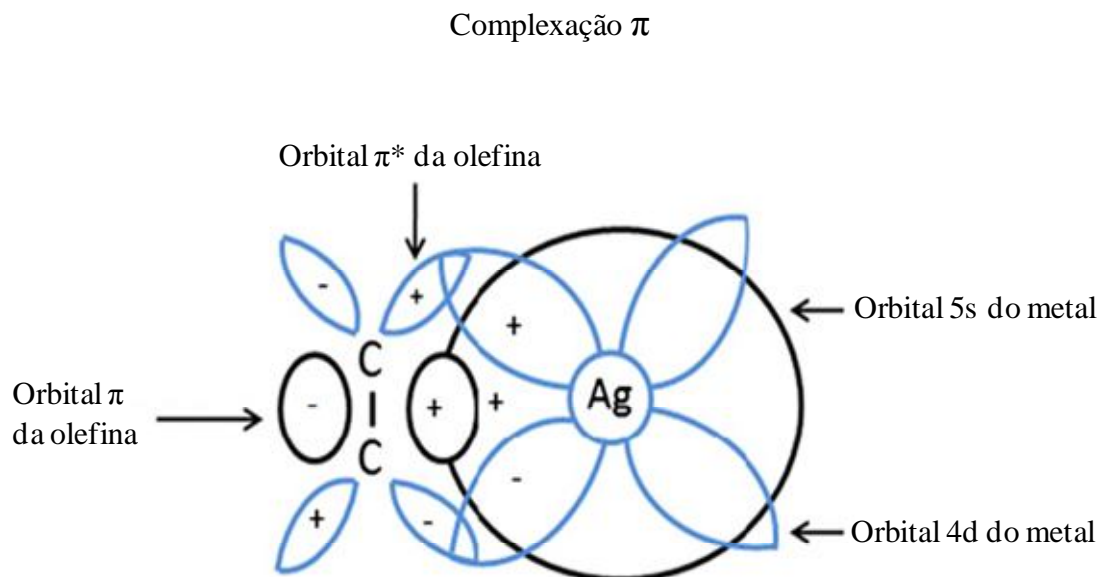
1.3 Transporte facilitado de olefinas

A interação entre os íons prata (Ag^+) provenientes de sais e as olefinas leves ocorre através de uma complexação π reversível. Essa complexação ocorre quando o orbital ligante da olefina doa densidade eletrônica ao orbital vazio mais externo do íon Ag^+ (5s) formando uma ligação do tipo σ . A força dessa ligação depende da magnitude da carga positiva que o metal possui. A segunda ligação formada é do tipo π , resultante da retrodoação de densidade eletrônica do orbital atômico 4d, completo e mais externo do metal, ao orbital molecular π^* antiligante da olefina (Figura. 5). A Ag é o metal mais utilizado na complexação π reversível, pois possui eletronegatividade de 2,2 (dentro da faixa de 1,6-2,3, onde pode ocorrer complexação reversível). Além disso, os sais de prata empregados no transporte facilitado possuem as menores energias de rede comparados aos outros possíveis metais capazes também de fazer essa interação. Um sal com baixa energia de rede torna o cátion mais disponível para interação com a olefina (FAIZ; LI, 2012a).

Esses sais de prata dissolvidos no polímero formam o que é chamado de polímeros eletrólitos. Esse tipo de polímero conseguiu superar muito, em relação à seletividade e permeabilidade, os materiais estudados anteriormente que só utilizavam o transporte passivo de olefinas (KIM et al., 2006). A Figura 6 mostra que os polímeros que se utilizaram do transporte facilitado estão muito acima da fronteira experimental estabelecida pelos outros polímeros de transporte passivo. Todavia, esses sais de prata não mantêm suas propriedades de separação em longos períodos de separação (KANG et al., 2006). Isso é extremamente ruim, pois um polímero que mantenha suas propriedades somente em períodos curtos

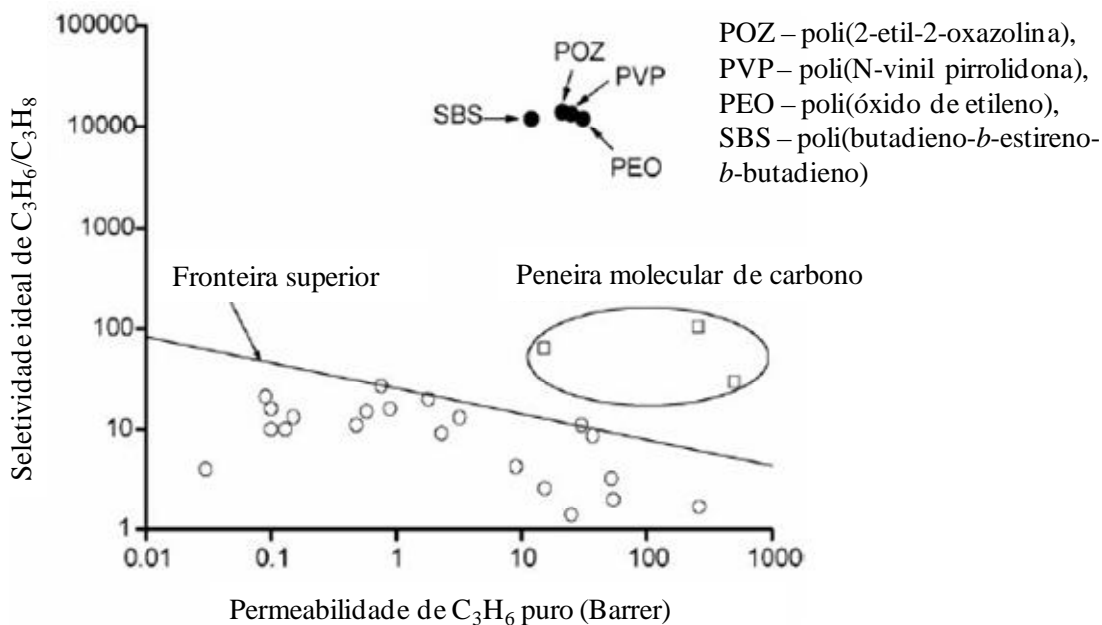
implicará em trocas periódicas de membrana, o que fará o custo de manutenção da unidade de separação por membranas aumentar, tornando assim o processo inviável.

Figura 5 – Complexação π entre olefinas e a Ag^+



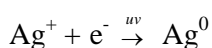
Fonte: Modificado de Faiz e Li (2012a).

Figura 6 – Seletividade ideal de propileno/propano vs. permeabilidade de propileno puro através de membranas de polímeros com sais de prata dissolvidos



Legenda: ●, polímeros com sais de prata dissolvidos. Os dados de: ○, polímeros convencionais e □, membranas de peneira molecular de carbono são do trabalho de Burns e Koros (2003).
 Fonte: Adaptado de Kim et al. (2006).

Um dos principais motivos para a perda das propriedades de separação dos sais de prata é a redução do íon Ag^+ ao longo do processo de separação, devido à exposição à luz,:



Além disso, em condições reais, o íon Ag^+ pode ser desativado pelo gás hidrogênio através de redução e pela formação de acetileno e sulfeto de prata provocada respectivamente por acetileno e sulfeto de hidrogênio:



X é um componente aniônico do sal de prata

Outro motivo de desativação do íon Ag^+ é o condicionamento de olefinas, pouquíssimo citado na literatura e pouco entendido. O condicionamento consiste no fato de

mesmo sem a presença de todos esses agentes desativadores do íon Ag^+ , ainda assim a seletividade da separação diminui ao longo do tempo, com uma velocidade menor comparada as outras desativações. A complexação entre o íon Ag^+ e a olefina aparenta causar mudanças estruturais no polímero que ocorrem lentamente ao longo do tempo, afetando inclusive a permeabilidade de outros gases não olefinícos quando são permeados em misturas com olefinas leves (MERKEL et al., 2007).

1.4 O uso das AgNps no transporte facilitado de olefinas

Em trabalhos anteriores de Kang e Kang (2011) onde se investigava a separação olefinas/parafinas leves em polímeros eletrólitos de sais de prata, notou-se que em tempos iniciais de operação a redução da prata não comprometia totalmente a seletividade do filme. Os íons Ag^+ estavam sendo reduzidos e formando nanopartículas de prata (AgNps). A seletividade do filme não diminuía abruptamente, pois a superfície das AgNps formadas estava parcialmente polarizada, possibilitando ainda a manutenção das propriedades carreadoras do íon Ag^+ . Contudo, com o decorrer do tempo de operação as AgNps começavam a aumentar seu tamanho, perdendo assim suas propriedades como carreador, diminuindo sensivelmente a seletividade e a permeabilidade das olefinas leves. Desde que seu tamanho possa ser controlado ao longo do processo de separação, os resultados mostraram que as AgNps podem ser utilizadas como carreador para o transporte facilitado de olefinas leves.

A grande vantagem em utilizar as AgNps em substituição aos sais de prata, é que os problemas de desativação por redução envolvendo o íon Ag^+ estariam solucionados. Isso permitiria manter as propriedades de separação dos filmes em tempos maiores de operação (POZUN et al., 2011).

A utilização de nanopartículas metálicas (Nps), principalmente as nanopartículas de prata (AgNps), começou a ser explorada na sequência dos estudos focados nessa separação por membranas. As propriedades das Nps para esse fim estão diretamente relacionadas com a sua área superficial e com a polarização da superfície. A polarização da superfície confere uma carga parcial positiva e proporciona às Nps propriedades semelhantes a dos cátions, tornando-as apta para o transporte facilitado de olefinas leves. Portanto, o controle do tamanho das AgNps de maneira que seu tamanho seja conservado na escala nano (<100nm em geral) e a ativação da superfície das mesmas através de um agente polarizador adequado são necessários para que a interação das Nps com as olefinas leves ocorra de maneira eficaz

(HAN, et al., 2011; KANG; CHAR; KANG, 2008; KANG et al., 2008; KANG; KANG, 2011; KANG et al., 2007). A utilização das AgNps em substituição aos sais de prata diminui, a princípio, a seletividade da separação olefinas/parafinas leves em torno de 2,5 vezes (KANG et al., 2008; KIM et al., 2003). Isso demonstra que o íon Ag^+ é um carreador mais eficiente que as AgNps, mas possui os problemas já citados. Embora as AgNps sejam metálicas e a primeira vista não poderem atuar como carreadoras, devido a carga parcial positiva de sua superfície, conseguem apresentar um comportamento semelhante aos sais de Ag sem o problema de desativação ocasionados pela redução do íon Ag^+ (POZUN et al., 2011).

O controle do tamanho de partícula e a ativação da superfície das Nps não são suficientes para que o transporte facilitado ocorra através de um filme polimérico. Além disso, as Nps precisam estar bem dispersas na matriz polimérica e em concentração suficiente para que as moléculas de olefinas consigam migrar de um sítio atrator para o outro, caracterizando assim o transporte facilitado. O desafio de uma boa dispersão de nano cargas numa matriz polimérica começa antes do filme polimérico finalizado. Geralmente os filmes poliméricos são preparados a partir de dispersões poliméricas, e as Nps são introduzidas nesse sistema de solvente + polímero. Garantir a estabilidade das Nps nesse meio, sem que elas comecem a formar agregados e precipitem, se constitui o início do problema (KUMAR et al., 2003; LIU; LIN, 2004; PINTO et al., 2010). Logo, garantir estabilidade das Nps no meio solvente + polímero, fornecer uma boa dispersão na matriz polimérica, controlar o tamanho das partículas para que continuem na escala nano e ativar a superfície são os pontos que precisam ser considerados para alcançar um bom transporte facilitado de olefinas leves através da membrana (GITTINGS; CARUSO, 2001; KANG; KANG, 2011; KANG et al., 2007).

Em relação à estabilidade das Nps no meio solvente + polímero, as mesmas apresentam comportamentos diferentes em meio orgânico e em meio aquoso. As Nps metálicas apresentam baixa dispersão em meio aquoso, portanto é indispensável o uso de estabilizantes para este fim. Estabilizantes como o 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e polivinilpirrolidona (PVP) são os mais utilizados. Os estabilizantes atuam formando um complexo com a superfície do metal garantindo a estabilidade dos mesmos no meio (Figura 7). Os estabilizantes são compostos orgânicos polares que possuem estrutura de ressonância, onde uma densidade eletrônica mais alta fica no átomo mais eletronegativo da molécula, gerando um caráter positivo no outro heteroátomo. O átomo com o caráter parcial negativo interage com a superfície na Nps, e o outro átomo interage com o meio aquoso, formando um comportamento de micela típico. Em meio orgânico não há a necessidade tão forte de utilizar agentes estabilizantes e pode-se utilizar uma concentração mais elevada de Nps. Muitas

aplicações necessitam que as Nps estejam dispersas em meio aquoso, além disso, a substituição de solventes orgânicos por água sempre é uma alternativa mais amiga do meio ambiente (GITTINGS; CARUSO, 2001; KANG; KANG, 2011).

Os compostos que estabilizam as Nps, são os mesmos que as ativam para a interação com as olefinas leves. As moléculas desses compostos possuem em comum regiões de grande densidade eletrônica localizada no átomo de maior eletronegatividade. A interação entre a superfície na Nps e o átomo com grande densidade eletrônica polariza a superfície da partícula, conferindo uma carga parcial positiva. Isso deixa a superfície ativa para a complexação com a olefina. Outra maneira de obter o mesmo efeito é utilizar um aceptor final de elétrons do metabolismo energético celular, um agente oxidante, como a p-benzoquinona. Kang et al. (2007) apresentaram o primeiro trabalho introduzindo a ideia de AgNps como carreador para o transporte facilitado de olefinas, e foi utilizada a p-benzoquinona como agente estabilizante e ativante das Nps. Em outros trabalhos é explorada a ativação das Nps através de líquidos iônicos, porém não são utilizadas membranas densas Os testes de permeação são realizados em membrana líquida suportada (HAN, et al., 2011; KANG; CHAR; KANG, 2008). Na Tabela 1 estão resumidos os resultados obtidos por diferentes trabalhos que utilizaram Nps no transporte facilitado de olefinas leves.

las. No trabalho de Lin, Hwu e Ger (2008), foi possível observar que AgNps podem ser bem dispersas através de ultrassom de 22,5kHz com uma potência de 14 Watts. A utilização das AgNps em pó pouparia a etapa de síntese das mesmas, uma vez que elas são encontradas com facilidade para venda por aproximadamente R\$50,00/g de produto. Valer resaltar que essas AgNps são vendidas com polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante, que diminui a agregação das mesmas (SIGMA ALDRICH).

A boa dispersão e o controle do tamanho das Nps no filme polimérico foram verificados por Kang e Kang, (2011) através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nota-se a uniformidade das Nps ao longo da imagem, isto é, uma boa dispersão, e todas as Nps estão na escala nano com diâmetros inferiores a 10 nm. Nesse trabalho ocorreu o transporte facilitado de olefinas através do filme. Isso indicou que a concentração mínima para isso foi atingida: 2,3 m/m% de AgNps foi utilizada na matriz polimérica (POZ: poli(2-etil-2-oxazolona)). Assim como nos filmes contendo sais de prata, somente a partir de determinada concentração mínima é possível verificar a seletividade de olefinas frente às parafinas leves (KIM, et al., 2006). Porém o excesso de Nps no polímero pode levar a formação de agregados, mudando assim as características de sua superfície necessárias para a complexação com as olefinas (FAIZ; LI, 2012a). Isso mostra que alta concentração de Nps no filme não necessariamente está relacionada a uma alta seletividade para olefinas, demonstrando assim que o tamanho das Nps na matriz polimérica é tão importante quanto a concentração. Uma vez assegurado o tamanho na escala nano, pode-se tentar aumentar a concentração.

1.5 Poli(uretano-ureia) preparados a partir de dispersão aquosa

O uso de compostos ativadores de AgNps, como DMAP e PVP, poderia ser substituído por um material que apresente grupos capazes de ativar as AgNps para o transporte facilitado de olefinas leves. Seria ainda mais satisfatório, caso esse material, através de seus grupos ativadores, também pudesse desempenhar o papel de estabilizante das AgNps em meio aquoso.

Os filmes poliméricos de poliuretanos (PUs) e poli(uretano-ureia)s (PUUs) obtidos a partir de dispersões aquosas possuem características que podem auxiliar na estabilização das AgNps em meio aquoso. As dispersões aquosas de PUs e PUUs contêm grupos químicos com potencial para interagir com as AgNps em água, esses mesmos grupos também podem

conferir uma possível ativação dessas Nps para o transporte facilitado de olefinas leves através do filme polimérico.

Os próximos parágrafos terão o objetivo de justificar o uso desse material como matriz polimérica para filmes destinados a separação olefinas/parafinas leves:

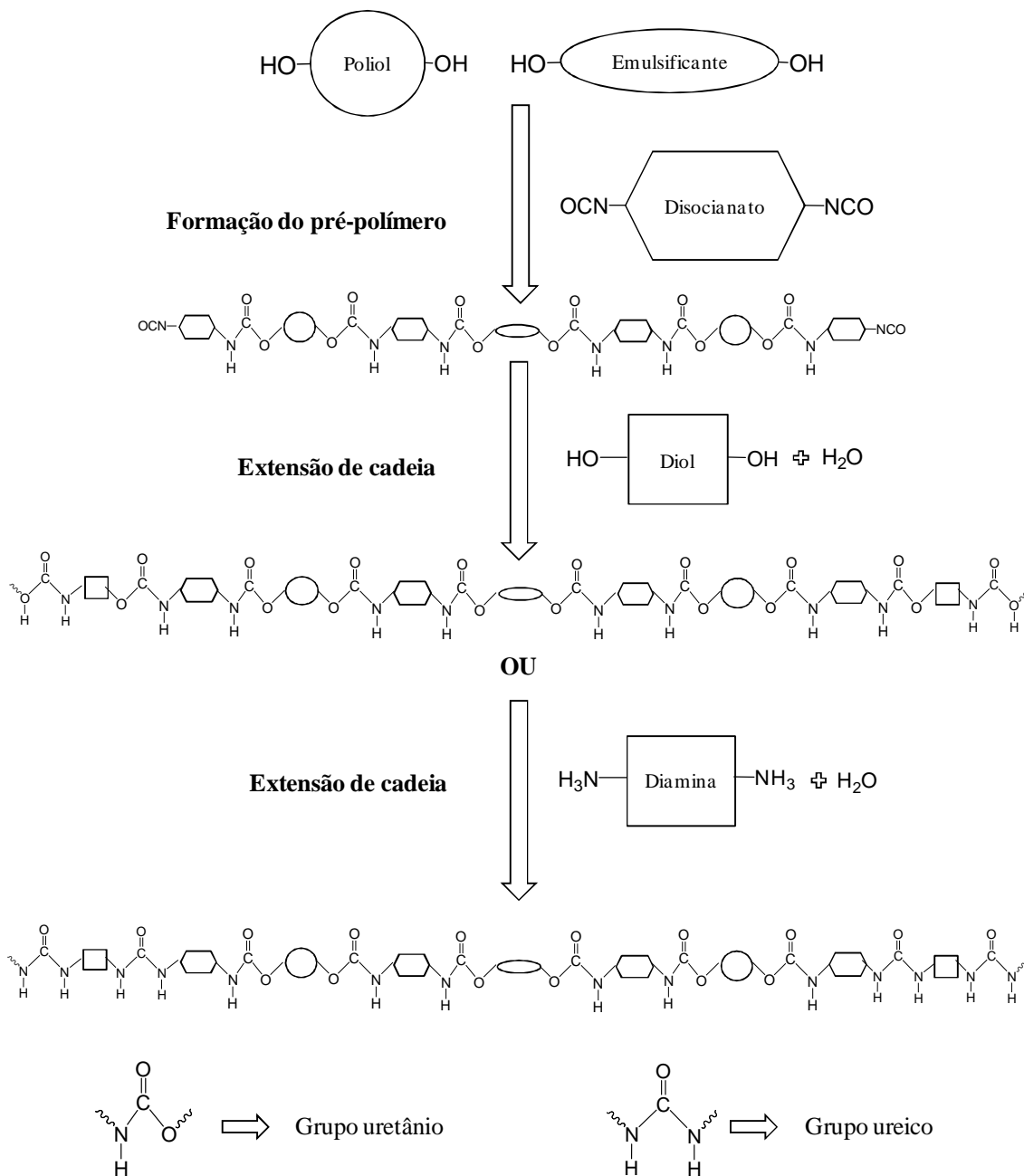
Os poliuretanos (PUs) possuem aplicações diversas que vão desde a indústria aero espacial até a área de revestimentos (MADBOULY; OTAIGBE, 2009). PUs feitos a partir de dispersões aquosas são ambientalmente melhores, pois reduzem ou eliminam o uso de compostos orgânicos voláteis (VOC's) (JENA; CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). Além disso, alguns trabalhos mostram que os PU originados de dispersões aquosas possuem propriedades superiores daqueles oriundos de solventes orgânicos (WANG et al. 2011).

As dispersões aquosas de PUs e PUUs são sintetizadas inicialmente pela formação de um pré-polímero através da reação de um polioli e segmentos iônicos (emulsificante interno) com um excesso de diisocianato, formando ligações uretânicas e grupos NCO terminais (COUTINHO et al., 2008). A incorporação de grupos iônicos permite a dispersão em meio aquoso. Então a esse pré-polímero é adicionado água para a formação da dispersão aquosa.

Após essa etapa, os grupos NCO terminais podem reagir com dióis ou diaminas formando poli(uretano)s ou poli(uretano-ureia)s, respectivamente. Essa etapa é conhecida como extensão de cadeia. As extensão feitas através de diaminas resultam em cadeias poliméricas com ligações ureicas, formando assim as dispersões aquosas de poli(uretano-ureia) (PUU). As extensão feita com dióis fornecem dispersões aquosas de PUs. A Figura 8 traz um esquema que mostra de maneira simplificada a formação do pré-polímero e extensão de cadeia na síntese das dispersões aquosas.

Os PUUs, por possuírem ligações ureicas, são capazes de fazer interações intermoleculares mais fortes, proporcionando ao material uma resistência mecânica maior (PINCHUK, 1996). Na permeação de gases, Coutinho, Delpech e Garcia (2002) e Coutinho e Delpech (2004) estudaram o uso de PUU à base de poli(butadieno) hidroxilados (HTPB) e poli(glicol propilênico) (PPG) em permeações com CO₂ e N₂. Nesses trabalhos, foram encontradas, como resultados mais expressivos, $\alpha^{id}CO_2/N_2$ de 31,2 com permeabilidades de 0,025 GPU para CO₂ e 0,0008 GPU e $\alpha^{id}CO_2/N_2$ de 22,6 com 1,57 GPU para CO₂ e 0,0696 GPU para N₂.

Figura 8 – Esquema simplificado da formação do pré-polímero e da extensão de cadeia durante a síntese das dispersões aquosas de PUs e PUUs



Fonte: O autor, 2013.

Dando continuação a esses estudos, Barbosa (2011) avaliou a permeação de CO_2 em filmes compósitos de PUU e argila variando diferentes teores de poli(glicol propilênico) (PPG) e de copolímero em bloco à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico)

(EG-b-PG). Com o aumento do teor de copolímero foi observado um aumento na permeabilidade do CO₂ nos filmes com e sem argila. Inserindo-se na mesma linha de pesquisa desses trabalhos anteriores, Pereira (2012) avaliou a seletividade de $\alpha^{id}CO_2/CH_4$ estimulado pela remoção de CO₂ de gás natural (CH₄). Utilizando uma razão de NCO/OH de 1,5 no pré-polímero e variando a proporção PPG e EG-b-PG, foi encontrada na formulação com 25% PPG e 75% EG-b-PG uma seletividade de 54 com permeabilidades de 189 Barrer para CO₂ e 3,5 Barrer para CH₄.

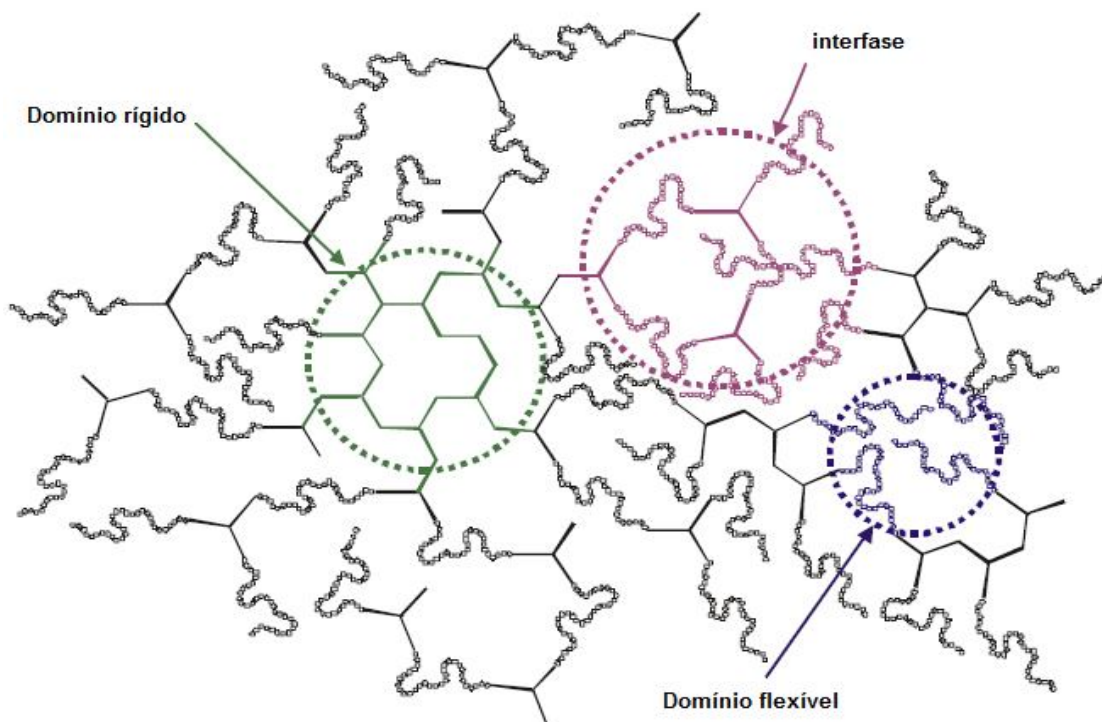
O filme com 25% PPG e 75% EG-b-PG e razão NCO/OH de 1,5 do trabalho de Pereira (2012) possui um bom potencial para ser o ponto de partida para tentativa de utilização de um filme de PUU na separação olefinas/parafinas leves. Essa formulação apresentou a baixa permeabilidade de CH₄ (parafina) comparada ao CO₂, espera-se que esse comportamento também se repita para outras parafinas leves. Outro motivo para sustentar o uso desse filme é a elevada permeabilidade de olefinas leves em polímeros à base de PPG. Assim como para as olefinas, esses polímeros também possuem alta permeabilidade para CO₂ devido à interação dessa molécula com o grupo éter presente nas cadeias poliméricas (LIN; FREEMAN, 2004). Com isso pode-se projetar uma possível seletividade a favor das olefinas nesse tipo de material.

O uso de PUU à base de PPG em áreas como resinas aquosas e adesivos vem motivando vários outros trabalhos de investigação de propriedades química e físicas desse material (COUTINHO; DELPECH; ALVES, 2001; COUTINHO et al., 2003; COUTINHO et al., 2008; DELPECH; MIRANDA, 2012).

Morfologicamente, os PUUs são formados por domínios rígidos e flexíveis organizados aleatoriamente. Os domínios rígidos são formados pelos grupos uretânicos e ureicos e pelas estruturas oriundas dos diisocianatos. Os domínios flexíveis são formados basicamente por blocos de poliéter (no caso do poliálcool utilizado for um poliéter). Esses dois domínios são termodinamicamente incompatíveis, resultando assim numa microseparação de fases dentro do próprio polímero, embora possam existir regiões interfaciais (KRO`L, 2007). A Figura 9 mostra uma representação desses domínios na matriz polimérica.

Vários fatores como composição química, comprimento das sequências de segmentos rígidos, e ligações de hidrogênio podem afetar a morfologia do polímero, porém é comumente aceito que as ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas estejam intimamente ligadas ao grau de microseparação entre esses dois domínios ou uma mistura parcial de fases nas regiões interfaciais (DELPECH; MIRANDA, 2012; NING; NING; SHENG, 1997).

Figura 9 – Representação da estrutura dos domínios de um poliuretano segmentado



Fonte: Modificado de Kro`l (2007).

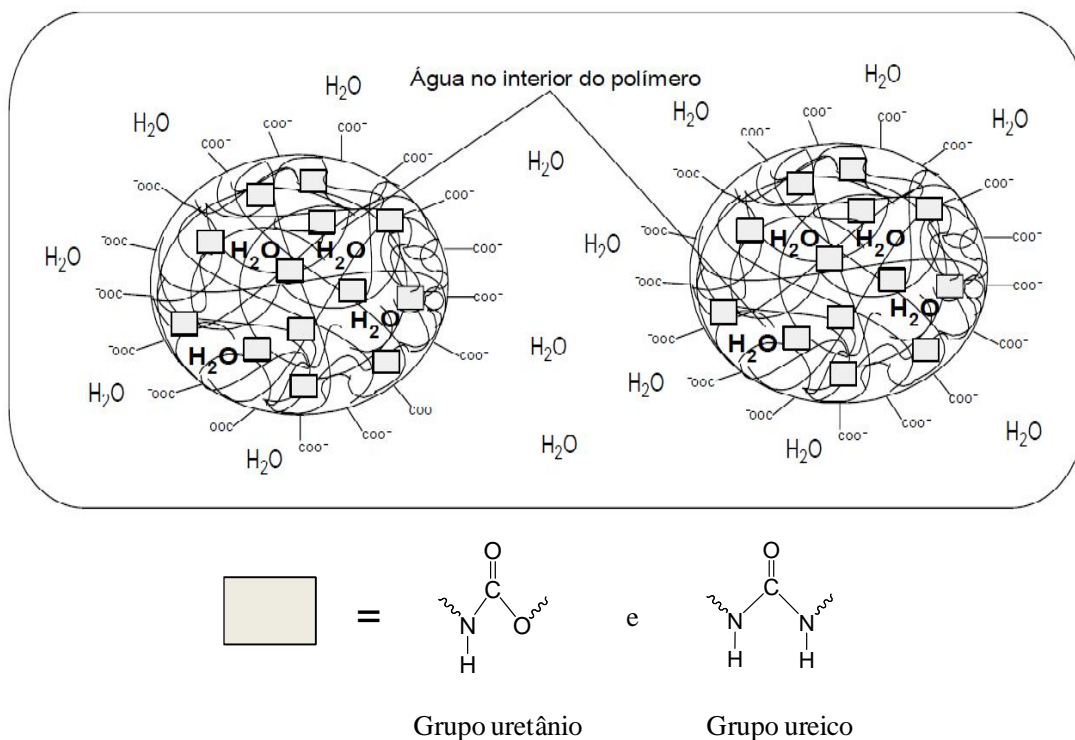
Nos PUUs, existem múltiplas possibilidades de ligações de hidrogênio formadas entre dois tipos de doadores de prótons e três tipos de aceptores de prótons. Os doadores de prótons são os grupos N-H uretânico e ureico, e os aceptores de prótons são os grupos C=O uretânica e ureica e C-O-C presentes nos domínios flexíveis. As ligações de hidrogênio feitas entre os grupos N-H e o oxigênio da ligação éter (C-O-C) estão relacionadas a uma mistura parcial entre os domínios rígidos e flexíveis. Devido à maior polaridade do grupamento ureico, as ligações de hidrogênio relacionadas a esse grupo são mais fortes do que aquelas envolvendo grupos uretânicos (KRO`L, 2007; NING; NING; SHENG, 1997).

Kro`l (2007) mostra as possíveis conformações formadas por essas ligações de hidrogênio. Quando uma interação dupla entre oxigênio e hidrogênio é possível, a estrutura se torna mais estável, do que quando somente existe a possibilidade de uma ligação de hidrogênio. As ligações entre grupos uretânicos e o átomo de oxigênio éter são mais fracas que as interações entre grupos uretânicos e ureicos. No caso de PUU com grupos iônicos, essas interações são impulsionadas por interações eletrostáticas entre os fragmentos iônicos presentes na cadeia.

Os grupos ureicos estão presentes somente no interior dos domínios rígidos enquanto os grupos uretânicos aparecem principalmente na fronteira entre os domínios flexíveis e rígidos. Portanto, as ligações de hidrogênio feitas pelo grupo ureico são mais sensíveis a mudanças morfológicas dos domínios rígidos enquanto que as ligações de hidrogênio dos grupos uretânicos estão mais sensíveis às mudanças na região de fronteira entre os dois domínios. No domínio rígido, as ligações de hidrogênio feitas pelo grupo ureico estão em tamanha organização e ordenamento que elas estão muitas vezes relacionadas a pequenos domínios cristalinos (NING; NING; SHENG, 1997).

Em meio aquoso, os PUs ou PUUs com grupos iônicos presentes em seus segmentos como emulsificantes internos formam partículas que se encontram na escala nanométrica (<100nm) (BARBOZA, 2011). Nessas partículas, o ânion carboxilato (emulsificante interno) e os grupos uretânicos e ureicos se encontram voltados para o meio aquoso, enquanto nos domínios flexíveis, ricos em poliéter e mais hidrofóbicos, ficam voltados para o interior, Figura 10 (COUTINHO et al., 2008).

Figura 10 – Comportamento das partículas de PUU em meio aquoso. A figura mostra um exemplo de um PUU aniônico

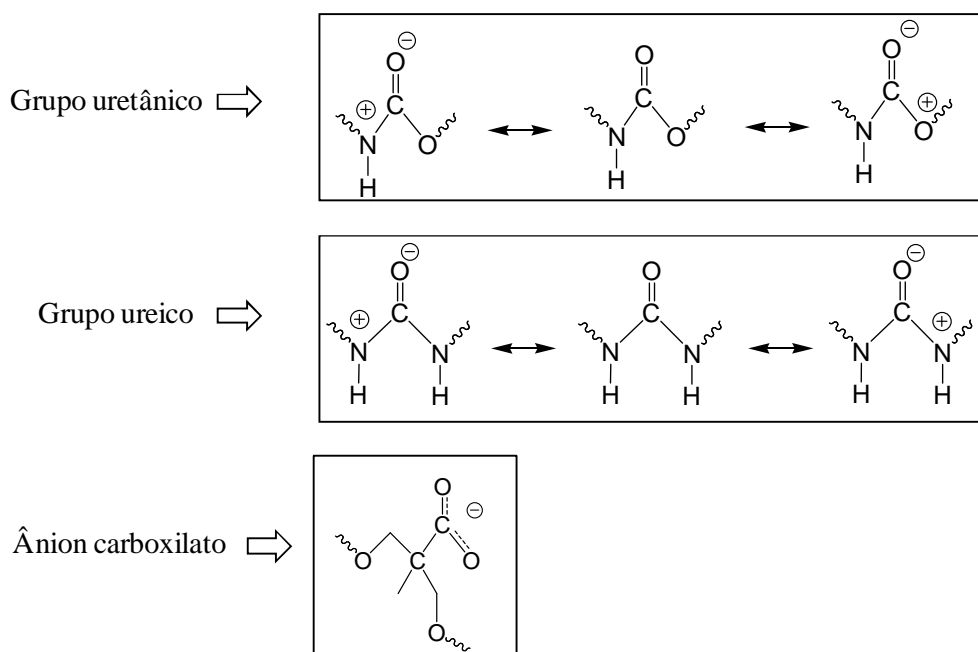


Fonte: Modificado de Coutinho et al. (2008).

As estruturas voltadas para o meio aquoso, carbonila uretânica e ureica, além do próprio ânion carboxilato oriundo do emulsificante interno, possuem um grande potencial para estabilização de Nps em meio aquoso. Essas estruturas possuem uma alta densidade eletrônica no oxigênio, possibilitando assim a interação com as Nps (Figura 11). Esse é o mesmo comportamento que o DMAP e o PVP possuem para desempenhar o mesmo papel estabilizante. Assim como esses dois estabilizantes, espera-se que a estrutura dos PUs e PUUs possa desempenhar também um papel ativante na superfície das AgNps no filme polimérico. Isso aconteceria pelos mesmos motivos que levariam essas estruturas poliméricas a serem estabilizante em meio aquoso. Essa ativação das AgNps seria responsável por proporcionar o transporte facilitado de olefinas através do filme (KANG et al., 2008; KANG; KANG, 2011).

Figura 11 – Possíveis estruturas do PUU com potencial para estabilizar as Nps no meio aquoso

Estruturas do PUU com potencial de estabilizar as AgNps em meio aquoso



Fonte: O autor, 2013.

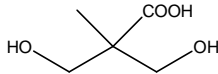
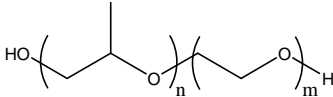
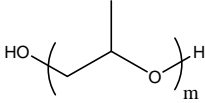
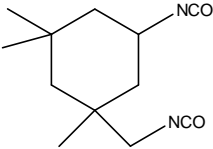
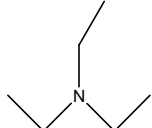
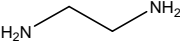
Diferente dos trabalhos de Kang et al. (2008) e Kang e Kang (2011), onde foram utilizados estabilizantes/ativadores além do próprio polímero, o PU ou PUU poderia ser por si só agente estabilizante/ativador e matriz polimérica simultaneamente. Esse diferencial tornaria esse tipo de polímero atraente para o transporte facilitado de olefinas uma vez que ele pouparia o uso de outras substâncias como agentes estabilizantes/ativadores.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese da dispersão aquosa de poli(uretano-ureia) (PUU)

A dispersão aquosa de PUU foi sintetizada no Laboratório de Revestimentos Poliméricos Não-Poluentes segundo a metodologia e os materiais descritos no trabalho de Barbosa (2011). Os nomes, siglas e estruturas dos reagentes utilizados se encontram na Tabela 2:

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese da dispersão aquosa de PUU

Reagente	Sigla	Aplicação	Estrutura
Ácido dimetilolpropiónico	DMPA	monômero	
Copolímero em bloco de Poli(glicol propilênico - b - glicol etilênico); 7% de glicol etilênico e massa molar numérica média de 1850g/mol	EG-b-PG	monômero	
Poli(glicol propilênico) massa molar numérica média de 1000 g/mol	PPG	monômero	
Diisocianato de isoforona	IPDI	monômero	
Trietilamina	TEA	Neutralizante do DMPA	
Etilenodiamina	EDA	Extensor de cadeia	

Nesse trabalho, foi utilizada a formulação utilizada por Pereira (2012) que obteve melhor seletividade ideal CO₂/CH₄: 25% de PPG e 75% de EG-b-PG, razão NCO/OH do pré-polímero de 1,5. A síntese foi realizada adicionando-se 10,00g de PPG, 57,18g de EG-b-PG, 5,16g de DMPA e 25,64g de IPDI a um reator do tipo Kettle equipado com um agitador Turrax e um termômetro. A reação prosseguiu a temperatura de 95 -100°C e agitação de 350

rpm durante 30 minutos afim de obter o pré-polímero com NCO terminais. O sistema foi neutralizado através de adição de 3,89 g de TEA a 60°C e 350 rpm.

Ao pré-polímero neutralizado, foram adicionados 192,62 g de água com agitação de 550 rpm para formação da dispersão aquosa. Após essa etapa ocorreu a extensão de cadeia com adição de 1,85 g de EDA a 30°C e 500 rpm, formando assim a dispersão aquosa de PUU com teor de sólidos de cerca de 30%. Essa dispersão foi diluída até um teor de sólidos de 6%.

2.2 Preparo dos filmes de PUU+AgNps

As AgNps (Sigma Aldrich, 99,5% de pureza em prata) em pó utilizadas no trabalho continham 4% de polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante e tamanho inferior a 100 nm.

Alguns ensaios preliminares de dispersão de AgNps em pó em propanol, água e na própria dispersão de PUU, utilizando um misturador ultrassônico, foram realizados e se encontram no Apêndice A. No ensaio de dispersão de AgNps, na dispersão aquosa de PUU, mesmo após alguns minutos de sonicação, já era possível observar a deposição das Nps. Após 1 semana de repouso (tempo de secagem dos filmes), foi verificado uma diferença bem sutil na coloração do sobrenadante em relação a cor branca da dispersão aquosa de PUU, mesmo após a maior parte das AgNps terem sido depositadas no fundo do recipiente. Esta diferença sugere que uma pequena fração de AgNps pudessem estar dispersas no sobrenadante.

A partir desta observação, os primeiros filmes de PUU+AgNps foram preparados com o sobrenadante das dispersões de AgNps, após 1 semana de repouso. Todos os filmes preparados estão listados na Tabela 3. Os filmes AgNps <0,2% sup. e AgNps <0,2% inf. foram preparados respectivamente com a parte superior e inferior do sobrenadante. Como a coloração desses dois filmes foi diferente de acordo com a altura do sobrenadante, o filme AgNps <0,2% foi preparado com todo o sobrenadante da dispersão, com o cuidado de homogeneizar o mesmo antes de despejá-lo no molde. O filme AgNps 6% foi preparado de maneira preliminar a quesito de teste.

Tabela 3 – Informações de todos os filmes preparados

Filme	Conc. de AgNps (m/m)	Tipo de agitação	Tempo de agitação	Característica visual
PUU	0	-	-	incolor
AgNps <0,2% sup.	<0.2%	ultrassom	1h	incolor
AgNps <0,2% inf.	<0.2%	ultrassom	1h	amarelo
AgNps <0,2%	<0.2%	ultrassom	3h	amarelo
AgNps 0,2%	0,1780 (7)%*	ultrassom	1h	escuro
AgNps 1%	1,068 (7)%*	ultrassom	1h	escuro
AgNps 2%	2,305 (7) %*	ultrassom	1h	escuro
AgNps 6%	5,991 (7)%*	manual	5 min.	escuro

Nota: *Concentração nominal calculada a partir do teor de sólidos totais da dispersão aquosa, erro de ± 7 no último algarismo significativo.

A esperança era que nos filmes AgNps <0,2% inf. e AgNps <0,2% houvesse AgNps em escala nanométrica e não aglomeradas devido a coloração amarela deles (WU ET AL., 2009). Inicialmente, para se quantificar as AgNps contidas nesses filmes foram feitas análises de espectroscopias por energia dispersiva de raio X (EDX). Como a quantidade de AgNps era muito pequena, não foi possível quantificá-la por essa técnica. Acreditando que no filme AgNps<0,2% houvesse uma quantidade de AgNps maior do que no filme AgNps <0,2% inf., o filme AgNps<0,2% foi escolhido para ser analisado por XPS para que a Ag fosse quantificada, uma vez que a análise de XPS é mais sensível do que o EDS.

Ao ser detectado Ag nas análises de XPS, prosseguiu-se com as demais caracterizações realizadas nesse trabalho.

O filme AgNps 2% foi preparado como uma tentativa de aumentar o teor de AgNps acima do teor do filme AgNps 1%. Assim que ficou seco, esse filme com 2% de AgNps apresentou um aspecto quebradiço, diferente de todos os outros. Ao ser retirado do molde, não foi possível manter sua integridade devido a sua característica.

Devido a suas características, de todos os filmes preparados, somente 4 foram selecionado para serem avaliados nesse trabalho (Tabela 4). Um misturador ultrassônico de ponta de prova (modelo CPX 750 – Coler Parme) de 750 W e 20 kHz foi utilizado numa programação de 10 s de pulso ultrassônico seguido de 1 s de pausa com amplitude de 50% (Chen; Tao, 2005). Um banho de gelo foi utilizado para amenizar o aumento da temperatura provocado pela agitação. Com exceção do filme PUU<0,2%, a mistura foi vertida para um molde de polietileno de alta densidade para que os filmes, com cerca de 330 μm de espessura,

fossem gerados. As espessuras de todos os filmes foi obtida utilizando-se um micrômetro digital.

No filme PUU<0,2%, após a sonicação, a dispersão ficou em repouso durante 1 semana. Nesse período, parte das AgNps precipitaram. O sobrenadante desse procedimento foi vertido em um molde de polietileno de alta densidade para que o filme, com 690 μm de espessura, fosse gerado.

Todos os filmes ficaram 1 semana secando a temperatura ambiente e logo em seguida foram colocados em estufa a vácuo (40°C) durante mais 1 semana. Só após essas etapas, os filmes estavam prontos para as caracterizações e testes de permeação.

Tabela 4 – Filmes analisados no trabalho

Filme	Conc. de AgNps (m/m)	Tempo de sonicação	Característica visual
PUU	0	-	Incolor
AgNps <0,2%	menor que 0,2% ^a (0,02% atômico)*	3h	Amarelo
AgNps 0,2%	0,1780% ^{a,b}	1h	Escuro
AgNps 1%	1,068% ^b	1h	Escuro

Nota: ^aConcentração escolhida através do trabalho de Wu et al. (2009). ^bConcentração determinada por XPS. ^cConcentração nominal calculada a partir do teor de sólidos totais da dispersão aquosa, erro de ± 7 no último algarismo significativo.

2.3 Espectroscopia de fótoelétrons excitados por raio X (XPS)

Os espectros de XPS foram adquiridos através de um equipamento no qual os fotoelétrons foram filtrados por um analisador hemisférico, modelo Alpha 110 (VG Thermo), e detectados por 7 detectores tipo “channeltron”. O sistema é equipado com fonte de raio X de anodo duplo, um coberto com Al e o outro com Mg, operando com energia inferior a 1eV. A linha de carbono (C 1s) em 284,6 eV foi usada como referência.

2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes foram analisados em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Spectrum One (Perkin Elmer), com acessório de reflectância total atenuada (ATR). O ATR é equipado com um cristal de ZnSe, e os filmes foram coletados num ângulo de incidência de 42°. Todos os espectros foram coletados na faixa de 600 – 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 50 varreduras. O espectro do cristal foi utilizado como referência

(background). As análises foram realizadas em triplicata para cada filme. Todas as análises realizadas de FTIR estão presentes no Apêndice A.

2.5 Difração de raios - X (DRX)

Os difratogramas dos filmes foram obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex II, à temperatura ambiente, usando radiação $K\alpha$ do cobre filtrada por um monocromador, com comprimento de onda de 1,5 Å e aquisição de dados com passo de 0,05° e varredura do ângulo 2θ na faixa de 5-60°. Todas as análises realizadas de e DRX estão presentes no Apêndice A.

2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As micrografias de transmissão eletrônica foram obtidas utilizando um microscópio Jeol modelo JEM – 1210 operando a 80 kV.

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas utilizando um microscópio Jeol modelo JSM – 6701F operando a 1kV.

2.7 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG)

As análises de estabilidade térmica dos filmes poliméricos foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico (Dp Union® Instrumentaçãoanalítica, modelo SDT Q 600) na faixa de temperatura entre 25 a 600°C, velocidade de aquecimento de 20°C/min, atmosfera de N₂ (fluxo de 20 mL/min) e em cadinho de alumina (Al₂O₃). A massa das amostras variou de 8 a 15 mg. Foram feitas análises em triplicata para cada filme, cada amostra foi retirada de regiões diferentes dos filmes.

As curvas de DTG foram obtidas utilizando o software do Analisador Termogravimétrico do mesmo fabricante sob as mesmas condições nas quais as curvas de TGA foram feitas.

As temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) dos filmes foram obtidas das curvas de DTG. Uma tangente foi traçada nos pontos iniciais do primeiro pico das curvas. O valor no qual essa tangente cruza a abscissa (temperatura) é o valor de T_{onset} .

Todas as análises realizadas de TGA e DTG estão no Apêndice B.

2.8 Testes de permeabilidade

Os gases utilizados nos teste de permeação, nitrogênio (N₂) com 99,9% de pureza, gás carbônico (CO₂) com 99,9% de pureza, etano (C₂H₆) com 99,9 % de pureza e eteno (C₂H₄) com 99,9 % de pureza, foram fornecidos pela Linde do Brasil.

Os testes de permeação foram realizados em uma célula de aço inoxidável contendo câmara de alimentação e de permeado. A descrição da célula se encontra no Apêndice C. A variação da pressão com o tempo na câmara do permeado foi monitorada usando-se um transdutor de pressão (modelo 07356-83 – Coler Parme). A temperatura ambiente foi inferida como a temperatura da célula de permeação. Medições de temperaturas foram realizadas ao longo de todas as corridas. Os testes foram realizados a uma temperatura de 297,8±2,3 K. Todos os valores de temperatura individual de cada corrida e os dados obtidos nos testes estão contidos no Apêndice C.

Em tempos iniciais dos testes de permeação, os dados de permeabilidade P foram calculados empregando-se a Equação 15, onde, dP_p/dt é a inclinação inicial da curva da pressão do permeado em função do tempo (em tempos iniciais de permeação), V_p é o volume da câmara de permeado, T é a temperatura do experimento, δ é a espessura do filme, A_m é a área efetiva de membrana, ΔP é a diferença entre pressão parcial na alimentação e a pressão parcial no permeado no início do experimento.

Em tempos iniciais, considerou-se um regime pseudo-estacionário, onde o fluxo de matéria através do filme foi considerado constante e somente admitiu-se a variação de concentração (pressão no caso de gases puros) com o tempo na câmara do permeado. Os detalhes do equacionamento e das hipóteses por trás dos testes de permeação estão descritos no Apêndice C. A unidade de permeação adotada foi o Barrer, onde 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(CNTP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹. Foram feitos testes em duplicatas para cada filme.

$$P = \frac{273,15K}{76\text{cmHg}} \frac{V_p \delta}{T A_m \Delta P} \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{K} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}} \right] \frac{dP_p}{dt} \left[\frac{\text{cmHg}}{\text{s}} \right] \quad (15)$$

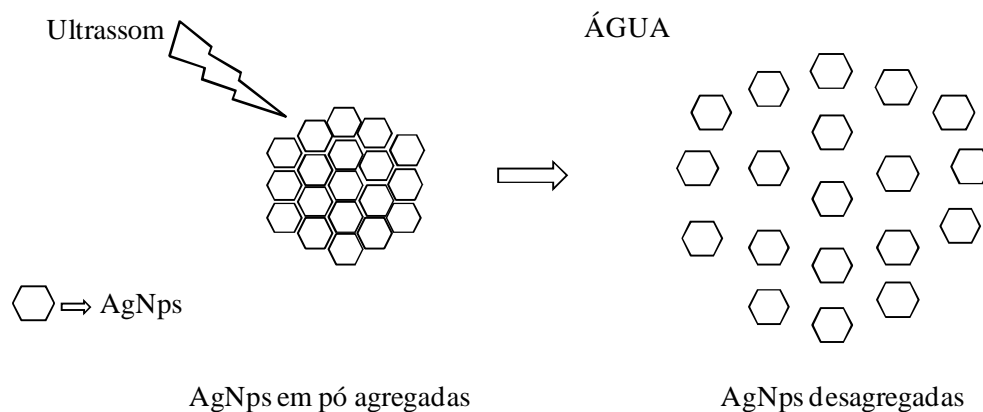
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diante do comportamento das dispersões aquosas de PUU e da possibilidade de dispersar AgNps em pó através de misturador ultrassônico (LIN et al., 2008), foi criada uma expectativa de que dispersar as AgNps na dispersão aquosa de PUU utilizando um misturador ultrassônico seria um procedimento razoável.

Duas hipóteses foram consideradas para adotar esse procedimento. São elas: as AgNps podem ser desagregadas em água através do misturador ultrassônico (Figura 12) (LIN et al., 2008) e as partículas nanométricas de PUU podem estabilizar as mesmas em meio aquoso e ativá-las para o transporte facilitado no filme polimérico (GITTINGS; CARUSO, 2001; KANG; KANG, 2011; KANG et al., 2007).

Uma vez desagregadas em meio aquoso, as Nps poderiam ser estabilizadas pelas partículas de polímero. Essa estabilização aconteceria através da carbonila uretânica e ureica, além do próprio ânion carboxilato oriundo do emulsificante interno.

Figura 12 – Desagregação das AgNps em meio aquoso por ultrassom



Fonte: O autor, 2013.

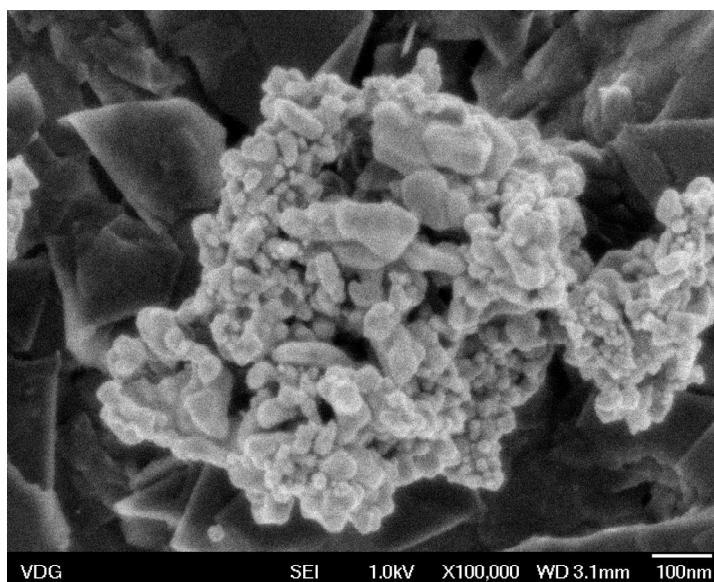
Este capítulo discorrerá sobre os resultados dos experimentos realizados a fim de avaliar essas hipóteses e expectativas levantadas além de entender como se comportam os filmes de PUU + AgNps, tanto do ponto de vista morfológico, através das análises estruturais, assim como no item desempenho, através dos teste de permeação de gases.

3.1 Tamanho, estado de oxidação e concentração de agente estabilizante das AgNps em pó

Para comparar a morfologia das AgNps em pó utilizadas nesse trabalho com a de outros trabalhos na literatura, foi feita uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das Nps.

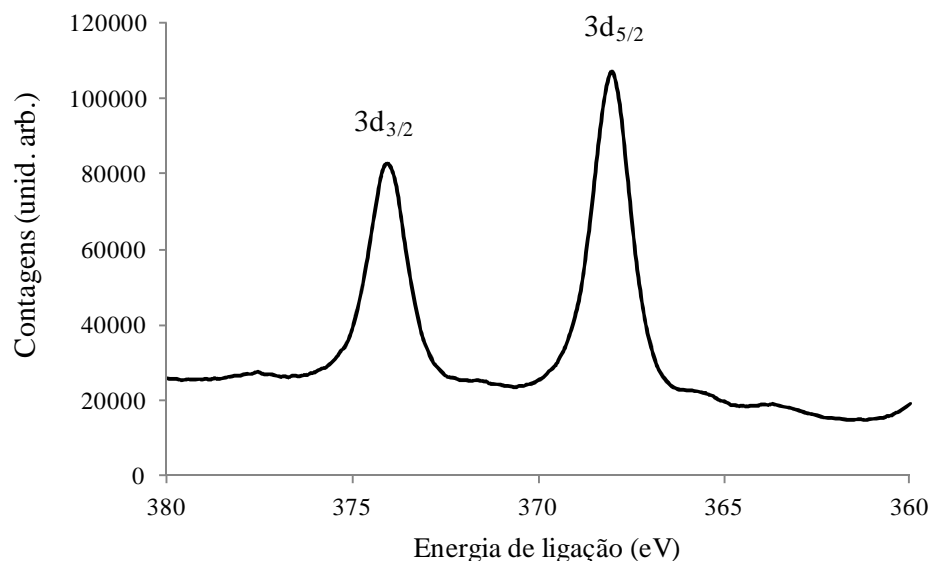
A Figura 13 mostra a morfologia das AgNps. Elas apresentam tamanho inferior a 100 nm conforme indicou o fabricante, entretanto se encontram em aglomerados microsscópicos (μm). Ao fundo são encontradas folhas de grafite, pois foi nesse substrato onde as Nps foram colocadas para a realização da microscopia. As imagens estão condizentes com de outros trabalhos (CHEN et al, 2010; LIN et al., 2008; GASAYMEH et al., 2010).

Figura 13 – Imagens de SEM das AgNps



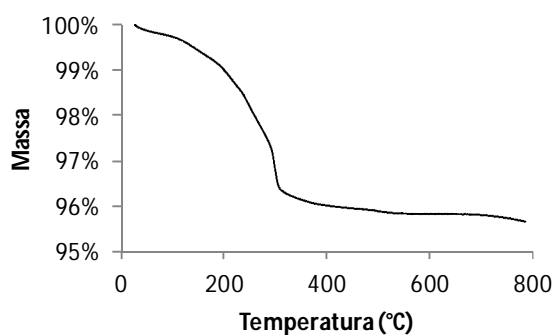
Para verificar alguma possível contaminação por óxido de prata (Ag_2O), foi realizada uma análise de XPS (Figura 14) das AgNps. O XPS revelou que todas as AgNps estavam no estado metálico. As energias de ligação dos orbitais $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ da Ag aparecem em 368,147 eV e 374,147 eV indicando a presença de Ag^0 (PRIETO, et al. 2012).

Figura 14 – Espectro de XPS para as amostras das nanopartículas de Ag utilizadas neste trabalho



Como as AgNps foram adquiridas com 4 m/m% de teor nominal de polivinilpirrolidona (PVP), essa quantidade de estabilizante foi confirmada por TGA mostrando o mesmo valor do rótulo do produto fornecido pelo fabricante (Figura 15).

Figura 15 – TGA das AgNps contendo PVP como estabilizante



3.2 Concentração de prata do filme AgNps<0,2%

O filme AgNps<0,2% foi preparado de maneira diferente dos demais. Não foi possível determinar o teor de AgNps gravimetricamente como nos outros filmes. Sendo assim, foi feita uma análise de XPS. A Figura 16 contém o espectro tipo *survey* e a Figura 17 contém o espectro de alta resolução da prata, confirmando a sua presença. A Tabela 4 mostra as áreas A_i referente a cada elemento (nos espectros de alta resolução) e os fatores de sensibilidade

relativos RSF_i . O pico referente à energia de ligação do orbital $3d_{5/2}$ foi utilizado para o cálculo da área da prata (Figura 17). Os picos C KLL e O KLL são relativos a transições Auger. A concentração em porcentagem atômica da Ag foi calculada através da Equação 16 (GARCIA, et al., 2011; LAURIAULT, et al., 2012; LARRUDÉ, 2011). O silício presente na análise se deve possivelmente a contaminações (silicatos) durante o preparo ou manuseio do filme. Retirando dos cálculos os átomos de silício e oxigênio correspondente a essa contaminação, chegou-se a uma concentração de 0,02% atômico de Ag.

Figura 16 – Espectro de XPS tipo *survey* do filme AgNps<0,2%

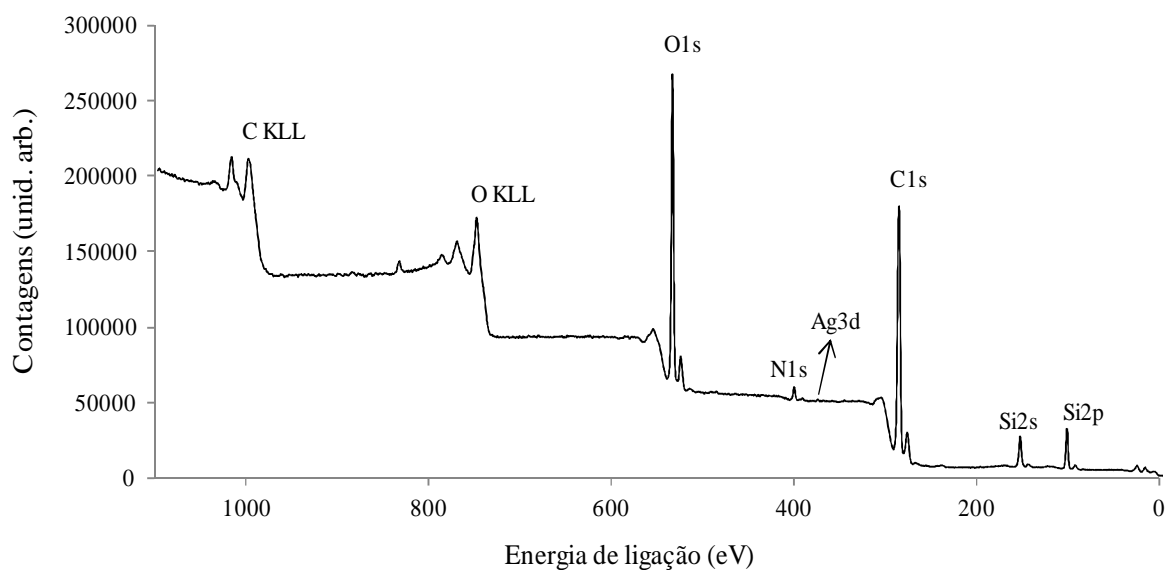


Figura 17 – Espectro de XPS de alta resolução da prata no filme AgNps<0,2%

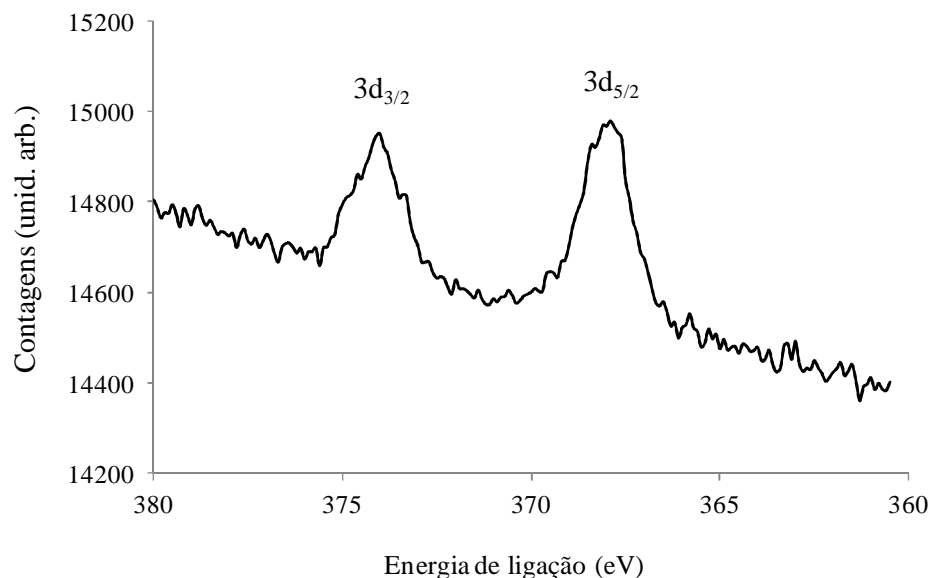


Tabela 5 – Dados de RSF e área dos elementos encontrados na Figura 16

Elemento	RSF	Área/RSF
C 1s	1	68698
O 1s	2,85	46019
N 1s	1,77	1541
Ag 3d	18	40
Si 2p	0,83	10722

$$\%at_i = 100 \frac{A_i \cdot RSF_i}{\sum_{i=1}^n A_i \cdot RSF} \quad (16)$$

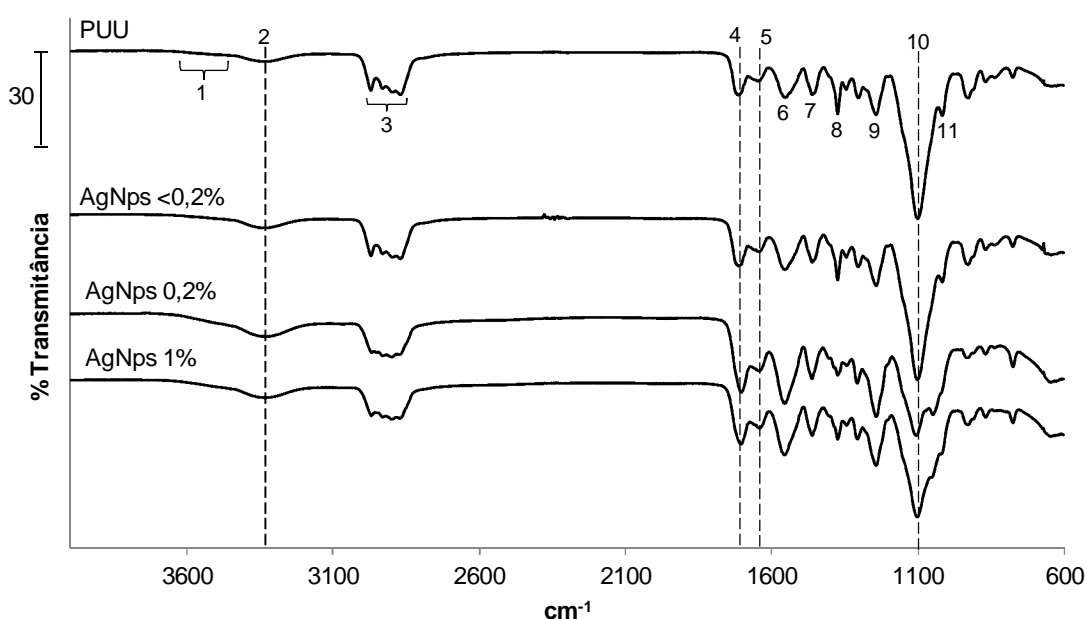
3.3 Alterações químicas do PUU provocadas pela adição de AgNps

As ligações de hidrogênio envolvendo os grupos N-H uretânico e ureico (doadores de prótons) e os grupos C=O uretânica e ureica e C-O-C (aceptores de prótons) afetam diretamente a morfologia do polímero. Técnicas espectroscópicas, principalmente espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR), são normalmente utilizadas para estudar o comportamento das ligações de hidrogênio de PU e PUU. As regiões de estiramento N-H e C=O recebem grande atenção, pois a partir delas analisa-se mudanças e rearranjos de ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre as

cadeias do polímero (DELPECH; MIRANDA, 2012; NING; NING; SHENG, 1997). Assim, as mudanças nas propriedades das ligações de hidrogênio ocorridas no PUU provocadas pela adição de AgNps foram analisadas pela espectrometria FTIR.

A Figura 18 mostra o espectro de absorção IR de todos os filmes preparados e apresenta as principais bandas de absorção assinaladas para o filme PUU (CAKIC et al., 2009; DELPECH; MIRANDA, 2012; LIMIÑANA et al., 2005). A identificação das bandas é mostrada na Tabela 6.

Figura 18 – Espectros de FTIR de todos os filmes de PUU preparados



Nota: bandas de absorção dos filmes de PUU identificadas na Tabela 6.

Tabela 6– Principais bandas de absorção identificados na Figura 18

Banda	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3440-3500	st N-H (livre)
2	3332	st N-H (ligado)
3	2970-2850	st si C-H + st as C-H (metil e metileno)
4	1702	st C=O (uretânica ligada)
5	1645	st C=O (ureica ligada ordenada)
6	1552	st C-N + δ N-H
7	1466	δ as CH ₃
8	1377	δ si CH ₃
9	1244	st as C-O-C (éter)
10	1099	st si C-O-C (éter)
11	1015	st si C-O (uretânico)

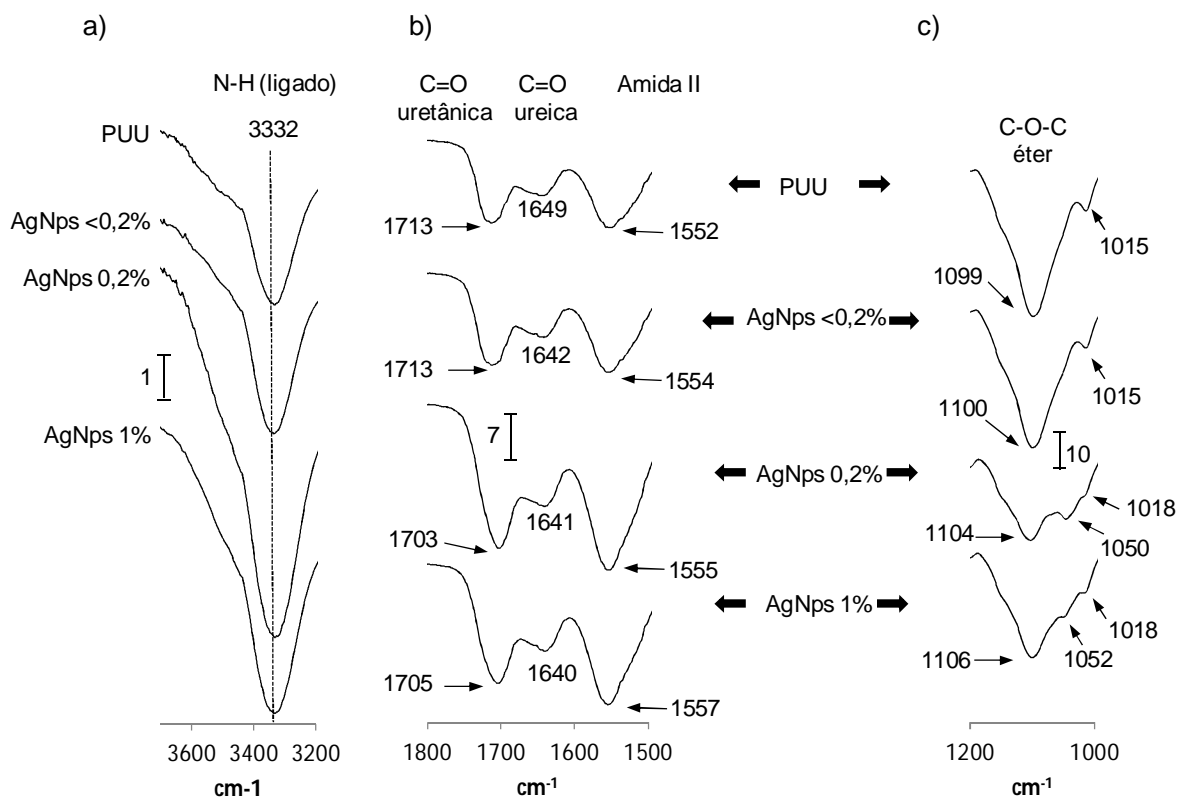
Nota: st: *stretching*, δ : *bending*, si: simétrico, as: assimétrico, ligado: faz ligação de hidrogênio, livre: não faz ligação de hidrogênio.

A Figura 19 apresenta as regiões do espectro de absorção IR onde ocorreram as principais mudanças com a adição das AgNps.

Nos filmes de PUU contendo AgNps, observou-se o aumento na intensidade da banda *st* N-H (ligado) em 3332 cm^{-1} , indicando um aumento do número de doadores de prótons (N-H uretânico e ureico) comprometidos com ligações hidrogênio (AYRES; ORÉFICE, 2007; NING; NING; SHENG, 1997).

Na região de amida I, ocorreram alterações das bandas com a adição das AgNps. As bandas de carbonila uretânica ligada (*st* C=O) e ureica ligada e ordenada (*st* C=O) tiveram suas frequências diminuídas, respectivamente, passaram de 1713 cm^{-1} para 1705 cm^{-1} e de 1649 cm^{-1} para 1640 cm^{-1} . Esse comportamento indica que houve um rearranjo das ligações de hidrogênio no polímero. Na região de carbonila, mudanças para frequências menores do espectro IR indicaram que ocorreu uma intensificação das ligações de hidrogênio realizadas por esse grupo. Com isso, pode-se dizer que essas carbonilas realizaram ligações de hidrogênio mais fortes, intensificando o ordenamento nos domínios rígidos do polímero, isto é, houve uma maior interação entre os grupos uretânicos e ureicos. Neste contexto, pode-se sugerir que as interações entre os grupamentos uretânicos e os grupos éteres tornaram-se menos frequentes, provocando assim, em certa extensão, uma microseparação de fases entre os domínios rígidos e flexíveis (DELPECH; MIRANDA, 2012; NING; NING; SHENG, 1997; KRO`L, 2007).

Figura 19 – Regiões do espectro de absorção IR onde ocorreram as principais mudanças com a adição das AgNps



Legenda: (a) na região de N-H ligado; (b) na região de carbonila uretânica ligada, ureia ligada ordenada e de amida II; e (c) na região da banda de éter.

Também ocorreu mudança na região de amida II (st C-N + δ N-H), a banda passou de 1552 cm^{-1} para 1557 cm^{-1} . Isso indicou uma mudança nas ligações de hidrogênio intermoleculares e na conformação da cadeia polimérica. Corroborando assim a hipótese de microseparação de fases provocada pelo rearranjo das ligações de hidrogênio no polímero (DELPECH; MIRANDA, 2012).

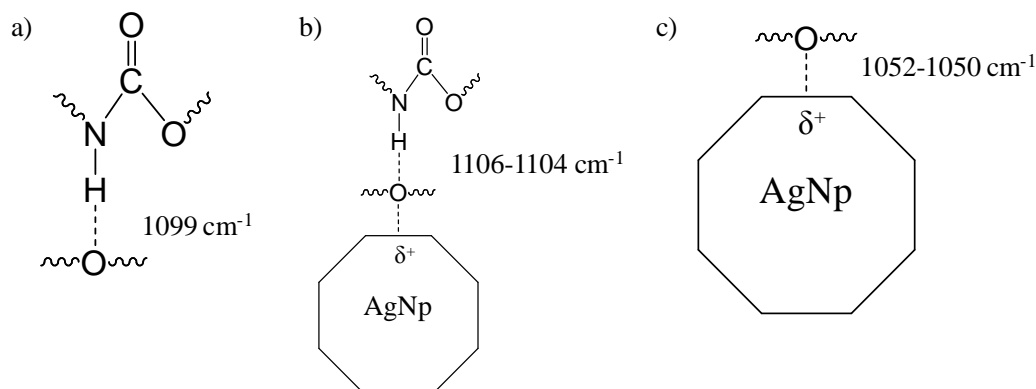
Apesar de a banda em 1099 cm^{-1} , atribuída ao grupo éter (st (C-O-C)), ter permanecido praticamente inalterada nos filmes contendo concentração de AgNps menor que 0,2%, nos demais filmes com concentrações mais elevadas, a mesma apresentou modificações significativas. Nos teores de AgNps 0,2% e 1%, ocorreu um aparecimento de uma nova banda, sendo mais evidente em 0,2%. Delpech e Miranda (2012), ao investigarem a influência de extensores de cadeia nos perfis dos espectros FTIR de PUU provenientes de dispersão aquosa, observaram o aparecimento de uma nova banda na região de carbonilas. A essa nova

banda formada juntamente com a já existente foi atribuída à presença de carbonilas que fazem ligações de hidrogênio fortes e fracas. Feng et al. (2013) prepararam membranas com misturas de poli(amida-12-b- oxido de etileno) (Pebax1074)/polietileneglicol (PEG) para separação de CO₂. Nos espectros de FTIR das misturas foi observado um deslocamento para esquerda (frequências maiores) da banda de grupo éter participante de ligação de hidrogênio. A esse deslocamento foi atribuído um novo tipo de ligação de hidrogênio, formada a partir das mudanças das ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias de Pebax 1074, provocadas pela presença do PEG.

O surgimento de uma nova banda na região do grupo éter dos filmes PUU 0,2% e 1% sugere a presença de oxigênios éteres que fazem interações fortes e fracas. A banda de maior número de onda (1106-1104 cm⁻¹) sugere-se atribuir a interação mais fraca e a de menor número de onda (1052-1050 cm⁻¹) a interação mais forte. Esses dados indicam um enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre o oxigênio éter e a carbonila uretânica, justificando assim o deslocamento da banda já existente para maiores frequências (de 1099 para 1106-1104 cm⁻¹). Esse enfraquecimento está sendo causado pela interação das AgNps com o oxigênio éter, que diminui a intensidade das interações desses grupos com as carbonilas.

Ao estudarem a interação do cátion de Lítio (Li⁺) com Poliéter PUU, Wang et al. (2001) também propuseram um enfraquecimento de ligação de hidrogênio provocado pela coordenação de Li⁺ ao par de elétrons não ligados do oxigênio éter. Mesmo não sendo um cátion, as AgNps podem possuir um caráter ácido devido a formação de carga parcial positiva na sua superfície, podendo interagir com o par de elétrons livre do oxigênio éter (KANG; CHAR; KANG, 2008; PINNAU; TOY, 2001). A banda de menor frequência (1052-1050 cm⁻¹) aparenta surgir por causa da interação direta entre o oxigênio éter e as AgNps. Na Figura 20, encontra-se uma representação esquemática que procura ilustrar essa discussão.

Figura 20 – Representação esquemática das interações do grupo éter



Legenda: (a) interação de hidrogênio entre a carbonila uretânica e o segmento éter, sem a presença das AgNps; (b) ligação de hidrogênio entre a carbonila uretânica e o segmento éter enfraquecida pela presença das AgNps; (c) interação entre o segmento éter e a superfície das AgNps.

Fonte: O autor, 2013.

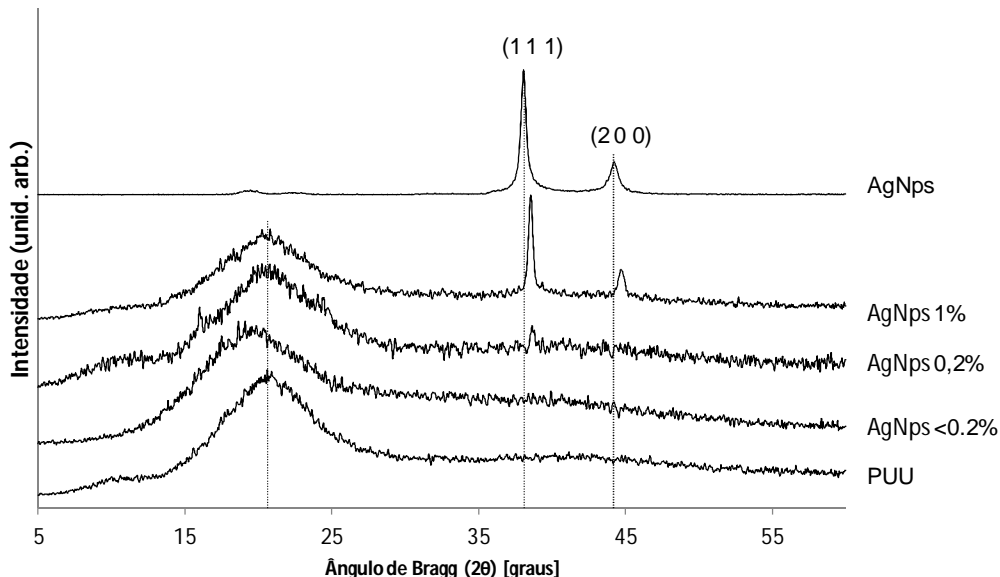
Houve mudança também na banda de C–O uretânico (1015 cm⁻¹), as bandas que estavam bem definidas nos espectros de absorção dos filmes de PUU e de <0,2%, nos teores de 0,2 e 1% se transformaram em ombros centrados em 1018 cm⁻¹. Talvez esse possa ser mais um indicativo de que houve mudança do grupamento uretânico do polímero, no que diz respeito às interações de hidrogênio.

3.4 Avaliação da estrutura cristalina das AgNps na matriz polimérica

A difração de raio X (DRX) permite avaliar se as AgNps tiveram alguma alteração na sua estrutura cristalina ao serem introduzidas na matriz polimérica de PUU.

A Figura 21 apresenta as análises de DRX dos filmes poliméricos e das AgNps. Na Tabela 7, são mostrados as posições dos picos e o diâmetro médio das partículas calculados a partir da equação de Debye-Scherrer (Equação 17), onde D é o diâmetro médio das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, K é o fator geométrico, uma constante que depende da forma do cristal, B é a largura do pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg.

Figura 21 – Difratomogramas dos filmes preparados e das AgNps



$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (17)$$

Tabela 7 – Diâmetro médio e posições dos picos das AgNps a partir da Figura 21

Filmes	2θ (1 1 1)	2θ (2 0 0)	Diâmetro médio das AgNps (nm)
AgNps	38,05	44,2	18,67
AgNps 1%	38,55	44,7	21,03
AgNps 0,2%	38,65	—	21,03
AgNps <0,2%	—	—	—
PUU	—	—	—

Nota: Diâmetro calculado através da equação de Debye-Scherrer utilizando o pico 2θ (1 1 1).
Fator geométrico utilizado: 0,90. Comprimento de onda do raio X: 0,154 nm.

As AgNps apresentaram o mesmo perfil de DRX observado em outros trabalhos. Através da análise foi possível identificar os picos de difração em valores 2θ de 38,05° e 44,02° correspondentes aos planos (1 1 1) e (2 2 0) de cristais de prata com estrutura cúbica de face centrada (DAS et al., 2009; LANJE; SHARMA; PODE, 2010).

No filme AgNps 1%, os picos foram deslocados 0,50°; no filme AgNps 0,2 %, o pico (1 1 1) foi deslocado 0,60°. Isso indica que nesses filmes a interação entre o polímero e as AgNps conseguiu modificar a estrutura cristalina das mesmas (BELLIDO; ASSAF, 2009). Considerando as análises de FTIR, pode-se dizer que essa modificação estrutural nos cristais de Nps foi provocada pela interação entre as AgNps e o grupo oxigênio do grupo éter. Não foi possível encontrar picos de prata no filme AgNps <0,2%, pois a quantidade de AgNps foi

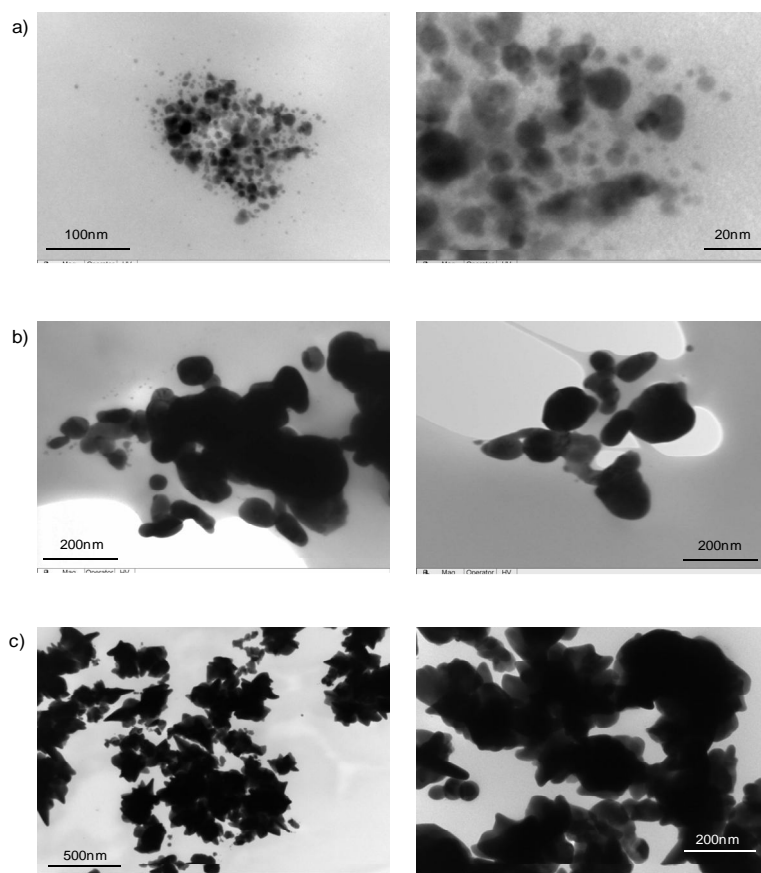
pequena para detecção através dessa técnica. No demais filmes, houve um aumento no diâmetro médio das AgNps, isso sugere que nesse teor as Nps podem estar mais aglomeradas.

Não houve mudança significativa no halo amorfo do polímero, centrado em $2\theta = 20^\circ$.

3.5 Morfologia dos filmes de PUU+AgNps

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é utilizada para obtenção de imagens das Nps dentro da matriz polimérica. Através dessas imagens é possível identificar e medir o tamanho das partículas, além de avaliar a formação de agregados e dispersão delas na matriz polimérica (ABDEL-HALIM; EL-RAFIE; AL-DEYAB, 2011; KANG et al., 2008; KANG; KANG, 2011; QIN et al, 2010). A Figura 22 mostra as imagens de TEM dos filmes poliméricos com AgNps.

Figura 22 – Imagens de TEM dos filmes. Teores de AgNps dos filmes: a) <0,2%; b) 0,2% e C) 1%.



Analisando as micrografias de TEM (Figura 22), fica claro que as AgNps ficaram mal dispersas na matriz polimérica. Os filmes não se mostraram homogêneos, isto é, as AgNps encontradas estavam sempre concentradas em poucas regiões do material. Quanto menor o teor de prata mais escassa se tornavam as regiões ricas em Nps. Nos locais onde elas foram localizadas, observou-se uma diferença no aspecto morfológico para os diferentes teores de AgNps.

No filme AgNps <0,2% (Figura 22a), as AgNps estavam dispostas em pequenas regiões com tamanho de cerca de 190 nm. Elas não chegaram a se aglomerar, permanecendo com tamanho inferior a 20 nm. Esse filme foi o único que apresentou coloração amarelada, os demais filmes com AgNps apresentaram uma coloração escura. A coloração amarela é característica de AgNps encontradas com tamanho inferior a 100 nm e não aglomeradas. Essa coloração é estendida a filmes de PU que contém AgNps nessa dimensão (WU et al., 2009). Embora as AgNps não estivessem bem distribuídas, as poucas regiões contendo prata foram suficiente para fornecer essa coloração amarela ao filme.

No filme AgNps 0,2% (Figura 22b) e AgNps 1% (Figura 23c), as AgNps encontradas estavam dispostas em regiões bem maiores. Diferente do filme AgNps <0,2%, nessas regiões foram formados grandes aglomerados com cerca de 920 nm e 1300 nm, respectivamente. Nesses aglomerados, as AgNps se encontravam com tamanhos de 170 nm no filme AgNps 0,2% e 350 nm no filme AgNps 1%.

A diferença de tamanho das AgNps estimado por TEM e DRX, se deve ao fato das técnicas de microscopia eletrônica (SEM e TEM) fornecerem o tamanho do policristalito, normalmente em escala nanométrica, por isso o tamanho obtido é maior do que o estimado pelos dados de DRX.

3.6 Influência das AgNps na estabilidade térmica dos filmes

A análise termogravimétrica (TGA) permite avaliar o perfil de degradação do filme polimérico. Algumas mudanças mais sutis, não mostradas nas curvas de TGA, podem ser avaliadas nas curvas de termogravimetria derivativa (DTG). A degradação térmica dos filmes de PUU é basicamente um processo de depolicondensação que se apresenta em dois estágios. O primeiro estágio de degradação está relacionado aos domínios rígidos do polímero e o estágio subsequente corresponde aos domínios flexíveis. Por estar associada aos domínios rígidos do PUU, a temperatura inicial de degradação (T_{onset}), pode fornecer informações de

alterações nos grupos uretânicos e ureicos (COUTINHO et al., 2003; COUTINHO; DELPECH, 2000).

Nas curvas de DTG, vários picos apareceram, demonstrando a complexidade da degradação. Eles estão associados a temperaturas de máxima velocidade de perda de massa ($T_{vmáx}$) em cada etapa de degradação correspondente a esses picos. A maior $T_{vmáx}$, atrelada ao último pico das curvas de DTG, está relacionada à degradação dos domínios flexíveis do polímero. , variações nessa $T_{vmáx}$ estão intimamente ligadas a mudanças nos grupos éteres presentes no PUU (COUTINHO et al., 2003; COUTINHO; DELPECH, 2000).

Diante disso, foram analisadas mudanças nas T_{onset} e na maior $T_{vmáx}$ dos filmes (Tabelas 8 e 9). As análises para cada filme foram feitas, no mínimo em triplicata. , entretanto algumas análises, cujos termogramas apresentaram comportamento muito diferente do polímero base (PUU puro), foram descartadas no cálculo das médias, (todos os termogramas encontram-se no Apêndice B). Uma curva típica de TGA e DTG para cada filme é mostrada na Figura 23 e 24. O grande desvio padrão de algumas análises quando comparado ao filme de PUU (Tabelas 8 e 9), confirma a não homogeneidade dos filmes de PUU+AgNps, reflexo da baixa dispersão das AgNps na matriz polimérica observada nas imagens de TEM.

Tabela 8– Valores de T_{onset} dos filmes

Filme	T_{onset} (°C)			T_{onset} médio (°C)	σ (°C)
PUU	204	207	205	205	1
AgNps <0,2%	193	212		203	13
AgNps 0,2%	204	211	198	204	7
AgNps 1%	197	203		200	4

Nota: σ = desvio padrão

Tabela 9 – Valores de maior $T_{vmáx}$ dos filmes

Filme	T_{max} (°C)			T_{max} médio (°C)	σ (°C)
PUU	387	387	389	388	1
AgNps <0,2%	372	376		374	3
AgNps 0,2%	376	379	370	375	5
AgNps 1%	365	366		365	1

Nota: σ = desvio padrão

Figura 23 – Curvas de TGA dos filmes

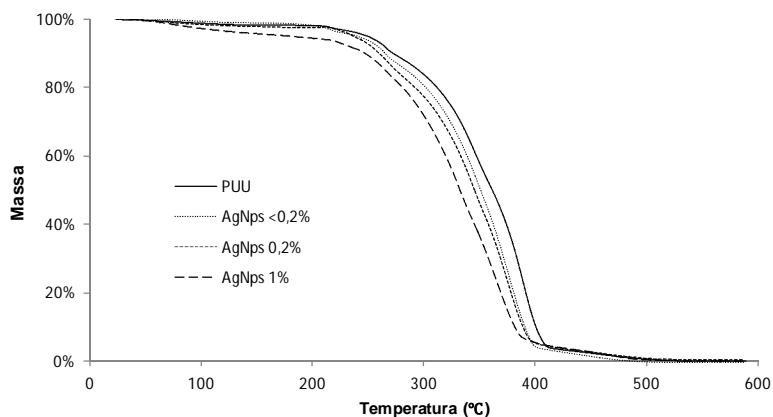
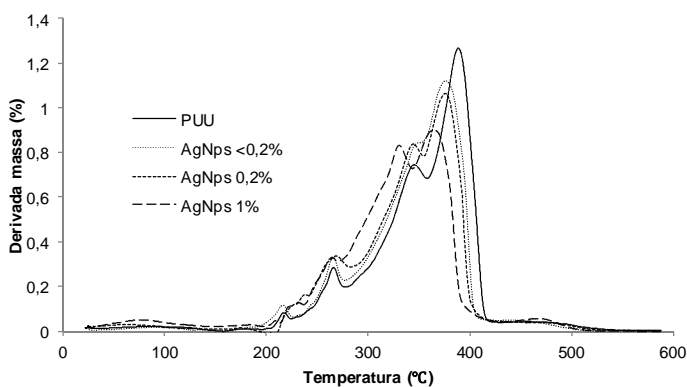


Figura 24 – Curvas de DTG dos filmes



De maneira geral, não se pode afirmar que ocorreu alguma mudança nas T_{onset} dos filmes contendo AgNps em relação ao filme de PUU. Isso evidencia que as mudanças provocadas no PUU com a adição de AgNps não influenciaram os grupamentos ureicos e uretânicos presentes nos domínios rígidos, ao ponto de provocar alguma mudança no comportamento de degradação desses segmentos.

Analisando os dados da maior $T_{\text{vmáx}}$ ao longo dos filmes contendo AgNps, pode-se afirmar que houve mudança em comparação ao filme de PUU. Verificou-se uma queda na $T_{\text{vmáx}}$, isso demonstra que os domínios flexíveis dos polímeros estão sofrendo alteração com a presença das AgNps. De acordo com as análises de FTIR, que mostraram haver interação entre as AgNps e o grupo éter, a mudança da $T_{\text{vmáx}}$ também indicou uma interação das Nps com o domínio flexível. A interação das AgNps com o oxigênio éter enfraqueceu as ligações de hidrogênio entre grupo éter e N-H uretânico. Essas ligações de hidrogênio são responsáveis por fornecer maior estabilidade térmica aos domínios flexíveis (CAKIC et al., 2009;

COUTINHO et al., 2003), a medida que elas enfraqueceram, a temperatura de $T_{vm\acute{a}x}$ também diminuiu. Além disso, a interação com as AgNps não foi capaz de fornecer maior estabilidade térmica aos segmentos flexíveis, logo essa interação não propicia condições de estabilidade térmica superior ao PUU.

3.7 Permeabilidade

Os dados de permeabilidade são de grande importância para verificar o desempenho do material frente à expectativa que lhe é conferida. Os resultados obtidos não somente auxiliam nesse papel como também ajudam a entender o comportamento das moléculas de gases ao atravessarem o filme polimérico.

A Figura 25 mostra a permeabilidade de CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e N_2 em função do teor de AgNps. Os valores de permeabilidade da figura estão contidos na Tabela 10, eles reportam a média obtida nos testes de permeação realizados. Todos os dados obtidos nos testes estão contidos no Apêndice C.

Figura 25 – Permeabilidade a $297,8 \pm 2,3$ K de CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e N_2 em função do teor de AgNps

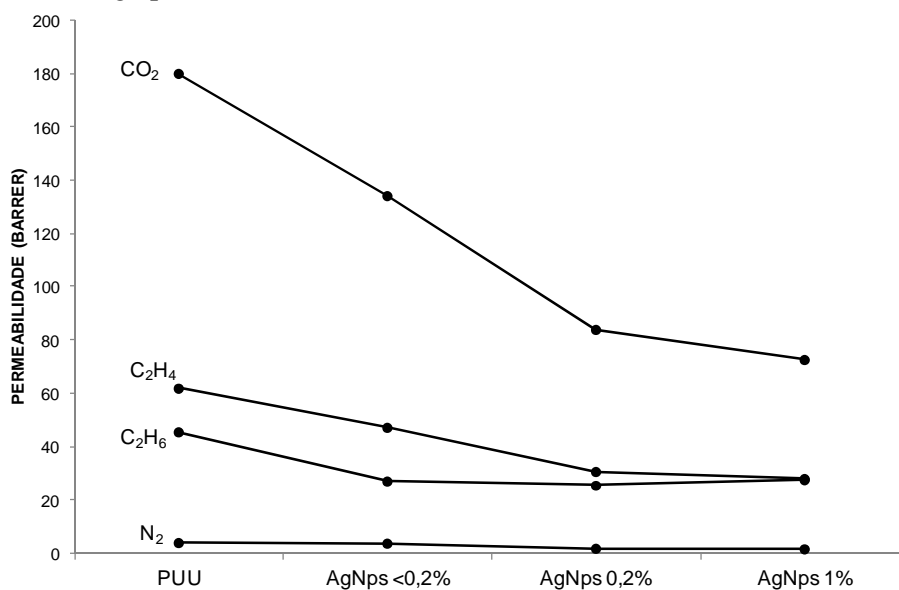


Tabela 10 – Valores de permeabilidade da Figura 24 e a α^{id} (C_2H_4/C_2H_6) para cada filme

Filme	Permeabilidade (barrer ^a)				α^{id} (C_2H_4/C_2H_6)
	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	N ₂	
PUU	180	61,8	45,4	3,80	1,36
AgNps <0,2%	134	47,0	26,9	3,56	1,74
AgNps 0,2%	83,8	30,5	25,4	1,70	1,20
AgNps 1%	72,5	27,8	27,5	1,59	1,01

Nota: ^abarrer = 10⁻¹⁰ cm³(CNTP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

Através das análises de caracterização do material, pode-se tentar entender melhor os dados de permeabilidade gerados. Primeiramente, deve-se compreender os resultados de permeabilidade do PUU para servir como base de comparação para os filmes com AgNps. Como o PUU estudado trata-se de um polímero elastomérico, a ordem esperada para a permeabilidade dos gases seria: C₂H₆ > CO₂ > C₂H₄ > N₂, pois a etapa dominante no processo de sorção-difusão é a etapa de sorção. Portanto as moléculas mais condensáveis, com maiores temperaturas críticas (Tabela 11) deveriam ser mais permeáveis. Porém essa ordem não é a observada no polímero. A permeabilidade apresentada foi: CO₂ > C₂H₄ > C₂H₆ > N₂. As moléculas de CO₂ e C₂H₄ interagiram com o polímero, de maneira que aumentaram suas solubilidades no material. Essas interações não são compartilhadas pelo C₂H₆ e nem pelo N₂.

Tabela 11 – Condensabilidade e tamanho das moléculas dos gases avaliados

Gases	Tamanho (volume crítico (cm ³ /mol))	Condensabilidade (temperatura crítica (K))
N ₂	89,8	126,2
CO ₂	93,9	304,21
C ₂ H ₄	130,4	282,40
C ₂ H ₆	148,3	305,35

Fonte: Lin e Freeman (2004)

As moléculas de CO₂ e C₂H₄ possuem afinidade pelo PUU devido à interação com os grupos éteres presentes na estrutura. Polímeros com regiões polares em sua estrutura conseguem interagir com moléculas apolares como CO₂ e C₂H₄ devido a interações dipolo-quadrupolo (LIN; FREEMAN, 2004).

Um quadrupolo pode ser entendido como dois dipolos alinhados de maneira que não exista nenhum dipolo líquido. Topologicamente, os quadrupolos são equivalentes a orbitais d, assim como dipolos são equivalentes a orbitais p (MA; DOUGHERTY, 1997).

Em algumas moléculas, mesmo que o momento de dipolo seja igual a zero, devido a simetria molecular, pode haver significativas ligações dipolares e conseqüentemente momentos multipolares (quadrupolo, octopolo,...). Os multipolos se apresentam como o

resultado de cargas estáticas nos átomos individuais. Para a maioria dos químicos, descrever uma molécula como “apolar” é equivalente a dizer que ela não possui um momento de dipolo permanente. Porém, moléculas como CO_2 e C_2H_4 podem ser mais bem descritas como não dipolar, indicando que elas podem interagir com outras moléculas dipolares ou não dipolares (MA; DOUGHERTY, 1997; RAVEENDRAN; IKUSHIMA; WALLEN, 2005).

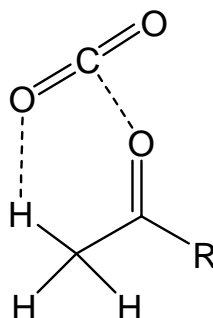
De maneira bem simplificada, o quadrupolo do CO_2 pode tentar ser visualizado através da grande separação de densidade eletrônica nos oxigênios e dos pares opostos de dipolos da ligação dupla. No C_2H_4 , um modelo útil para explicação do quadrupolo é que o carbono sp^2 é significativamente mais eletronegativo que o hidrogênio, produzindo 4 dipolos nas ligações que combinados com a simetria do sistema resultam num quadrupolo molecular. Assim como uma molécula com dipolo permanente pode atrair o fim de outro dipolo, então uma molécula polar pode interagir com uma região apropriada de um quadrupolo (MA; DOUGHERTY, 1997; RAVEENDRAN; IKUSHIMA; WALLEN, 2005).

A interação dipolo-quadrupolo é responsável pelos atributos polares do CO_2 e C_2H_4 , fornecendo então a elas a possibilidade de atuar como ácidos ou bases fracas de Lewis (GHOSAL et al., 1996; GIBANEL et al., 1993; ORYE; WEIMER; PRAUSNITZ, 1965; RAVEENDRAN; IKUSHIMA; WALLEN, 2005; WATERS; MORTIMER; CLEMENTS, 1970).

No interior da matriz polimérica de PUU, nas regiões dos domínios rígidos, as ligações ureicas possuem tamanho ordenamento que estão relacionadas a cristalitos, que por sua vez encontram-se envolvidos pela fase amorfa dos domínios flexíveis. Esses cristalitos são considerados impermeáveis aos gases e só fazem aumentar a tortuosidade do caminho difusional, portanto o transporte das moléculas acontece através dos domínios flexíveis do PUU, onde estão localizados os grupos éteres (LAU et al., 2013). A interação com os oxigênios dos grupos éteres em detrimento aos oxigênios das carbonilas também pode ser justificada pela diferença de hibridização desses átomos. Em geral, o oxigênio sp^3 do grupo éter é melhor doador de elétrons do que o oxigênio sp^2 das carbonilas, logo há uma expectativa de que o grupo éter participe de interações ácido-base de Lewis com o CO_2 e com o C_2H_4 (RAVEENDRAN; IKUSHIMA; WALLEN, 2005).

Raveendran e Wallen (2002) mostraram através de cálculos teóricos que o CO_2 pode interagir com compostos carbonilados, como acetaldeído e metil acetato, que carregam átomos de hidrogênio elétron-deficientes. O oxigênio do CO_2 participa de uma ligação de hidrogênio cooperativa com o átomo de hidrogênio elétron-deficiente que pode estar ligado ao carbono da carbonila ou ao carbono alfa (Figura 26).

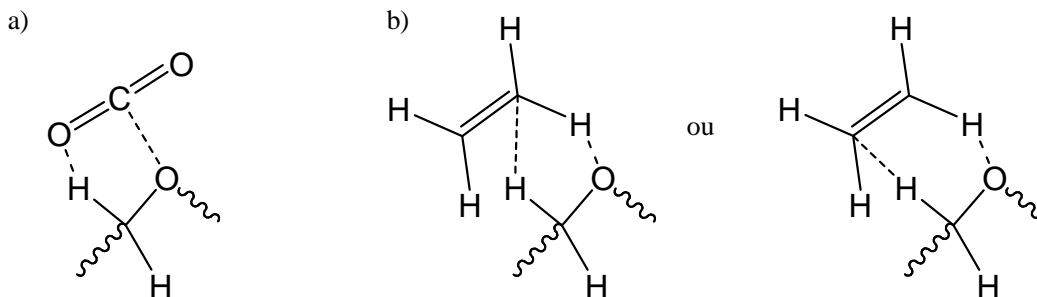
Figura 26 – Interação entre o CO_2 e compostos carbonilados



Fonte: O autor, 2013.

Baseado nessas informações foram propostas as seguintes interações entre o oxigênio éter do PUU e CO_2 e C_2H_4 (Figura 26):

Figura 27 – Interação do oxigênio do grupo éter com CO_2 e C_2H_4 : Interação com a) CO_2 e b) C_2H_4 .



Fonte: O autor, 2013.

O oxigênio do CO_2 participa de uma ligação de hidrogênio cooperativa com o átomo de hidrogênio elétron-deficiente que está ligado ao carbono alfa ao oxigênio do grupo éter. No C_2H_4 , o carbono de hibridização sp^2 interage com o hidrogênio elétron-deficiente ligado ao carbono alfa ao grupo éter, e o oxigênio do grupo éter participa de uma ligação de hidrogênio com o hidrogênio elétron-deficiente da olefina.

Os filmes poliméricos preparados com a adição de AgNps tiveram em geral uma queda acentuada de permeabilidade do CO_2 e do C_2H_4 seguida por uma diminuição um pouco mais branda na permeabilidade do C_2H_6 e N_2 .

A queda na permeabilidade do CO_2 e da olefina deve-se principalmente a interação entre as AgNps adicionadas e o oxigênio do grupo éter, como foi mostrado pelas análises de FTIR, DRX e DTG. Essa interação com as AgNps diminui a disponibilidade desses oxigênios

para interagir com esses dois gases, diminuindo assim a solubilidade de ambos na matriz polimérica, alterando o coeficiente de sorção no polímero.

Diferente do comportamento esperado na dispersão aquosa de PUU onde grupos ureicos e uretânicos seriam capazes de interagir com a superfície das Nps; no filme seco, essas estruturas estão mais indisponíveis. De acordo com os resultados de FTIR, isso ocorre, pois elas estão mais organizadas nas regiões dos domínios rígidos, interagindo mais intensamente entre si. Essa interação entre os segmentos rígidos é maximizada com a presença das AgNps, pois as interações que eram feitas entre parte dos grupos uretânicos e éteres (responsável pela mistura parcial de fases) ficou comprometida a medida que a interação entre as Nps e o oxigênio éter foi estabelecida. Isso intensificou ainda mais o processo de microseparação de fases. Logo, os grupamentos ureico e uretânico responsáveis por uma possível estabilização de AgNps em meio aquoso não seriam os mesmos a ativar a superfície das Nps para um provável transporte de olefinas. O grupo responsável por essa ativação seria o éter através do oxigênio.

A queda na permeabilidade do C_2H_6 e N_2 possivelmente está ligada a diminuição da mobilidade segmental dos segmentos flexíveis do polímero provocada pela interação com a AgNps que restringe o movimento das cadeias poliméricas; e a formação de agregados de Nps, mostrados nas imagens de TEM, que aumenta a tortuosidade do caminho difusional. Esses dois motivos também interferiram na permeabilidade CO_2 e C_2H_4 , diminuindo também o coeficiente de difusão de ambos, porém a queda de permeabilidade provocada pela sorção teve um peso maior nesses dois gases.

No filme AgNps 1%, as permeabilidades da olefina e da parafina são praticamente iguais, isso mostra que se as AgNps comprometessem, por algum motivo, ainda mais o oxigênio éter, a permeabilidade da parafina voltaria a ser maior que da olefina, uma vez que C_2H_6 é mais condensável que C_2H_4 .

O transporte facilitado de olefinas através do filme polimérico não ocorreu, pois em todos os filmes o $\alpha^{id} (C_2H_4/C_2H_6)$ foi praticamente igual a 1 (KANG et al., 2006). Alguns motivos para que o transporte facilitado não acontecesse podem começar a ser entendidos inicialmente pela dispersão das AgNps em meio aquoso. Durante a dispersão das AgNps em pó pelo misturador ultrassônico, as Nps podem ter se desagregado e ao ser retirado a fonte de ultrassom, por falta de estabilidade no meio aquoso, elas podem ter se agregado novamente. As Nps metálicas (sistemas cúbicos de face centrada) tem a tendência de se aglomerar através da sua face de menor energia (THEIVASANTHI; ALAGAR, 2011). A possível estabilização

pelas interações com as partículas de PUU, não ocorreu nas condições utilizadas na etapa de dispersão.

A baixa dispersão das AgNps em meio aquoso acabou refletindo na sua ineficiente distribuição na matriz polimérica, comprovado pelas imagens de TEM e pelos resultados de TGA e DTG, impossibilitando assim, precipitadamente, o transporte facilitado do C_2H_4 .

No filme AgNps<0,2%, em que o filme foi preparado com o sobrenadante da dispersão (deixada em repouso durante 1 semana), foi identificado através das imagens de TEM que as Nps se mantiveram não agregadas na escala nanométrica. Porém, a concentração delas no filme foi muito incipiente e com má distribuição na matriz polimérica, não podendo assim gerar algum transporte facilitado efetivo.

Embora as AgNps tenham interagido com oxigênio dos grupos éteres do PUU, não é possível responder através dos experimentos realizados se a superfície delas estava ativada para o transporte facilitado de olefinas.

A dispersão das AgNps em pó na dispersão aquosa de PUU provavelmente foi influenciada, dentre outras variáveis, pelo tempo de sonicação do misturador ultrassônico. Talvez, um tempo maior de agitação pudesse favorecer uma maior desagregação das Nps e conseqüentemente uma melhor estabilização delas no meio. A provável estabilidade que seria provocada pelas partículas de PUU em meio aquoso, pode ter sido afetada pelo PVP incorporado nessas nanocargas, uma vez que esse agente estabilizante forma uma capa ao redor das AgNps. Isso poderia ter impedido uma interação mais eficiente com as partículas de PUU no meio.

Um estudo mais sistemático das variáveis que afetam diretamente a dispersão, como concentração de nanocarga, tempo de agitação e concentração de agente estabilizante (o próprio PUU ou outro) ainda não foi realizado. A possibilidade do uso desse PUU (ou materiais que compartilhem as mesmas características que ele) no transporte facilitado de olefinas precisa ser investigado de maneira mais criteriosa, afim de avaliar o verdadeiro potencial para esse tipo de polímero.

Contudo, através dos resultados do trabalho pode-se compreender que o grupamento responsável pela interação com as AgNps na matriz polimérica do PUU foi o grupo éter, especificamente através do oxigênio. Isso mostra que essa interação pode gerar uma ativação na superfície dessa nanocarga para complexação reversível de olefinas, possibilitando o transporte facilitado. Uma boa distribuição das AgNps na matriz polimérica poderia fornecer o real potencial dos filmes de AgNps+PUU para a separação olefinas/parafinas leves.

CONCLUSÕES

Caracterizações química, estrutural e térmica foram feitas nos filmes de PUU+ AgNps, além de testes de permeação com C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 e N_2 . As AgNps adicionadas a matriz polimérica interagiram com o oxigênio éter do polímero. Alterações nos espectros de IR nas bandas de estiramento C-O-C e C=O (uretânica e ureica), além de deslocamentos nos picos de difração, mostraram que as AgNps interagiram através de sua superfície com essa região polar do PUU.

A interação com as AgNps diminuiu a estabilidade térmica dos domínios flexíveis do polímero, região onde são encontrados os grupos éteres. As imagens de TEM mostraram que não houve uma boa dispersão das Nps na matriz polimérica, além disso, nos filmes com os maiores teores houve formação de aglomerados de AgNps. As regiões polares dos grupos éteres são responsáveis pela interação favorável com CO_2 e C_2H_4 , aumentando assim a solubilidade desses gases no material. A interação das AgNps com o grupo éter diminuiu a permeabilidade de todos os gases, porém a redução da permeabilidade do CO_2 e do C_2H_4 foi muito mais evidente, mostrando assim a interferência das AgNps na sorção desses dois gases.

O transporte facilitado de olefinas através dos filmes poliméricos não foi constatado, em parte, causado pela baixa dispersão das AgNps na matriz polimérica. Embora as AgNps tenham interagido com oxigênio dos grupos éteres, não foi possível responder se a superfície estava ativada para o transporte facilitado de olefinas. Contudo, através dos resultados do trabalho foi possível propor um mecanismo de interação entre as AgNps e o PUU, e verificar como a presença das Nps pode alterar a interação da matriz polimérica com gases de interesse. Desta forma, a partir das informações geradas nessa dissertação, pode-se propor possíveis formulações promissoras ou estratégias de dispersão de Nps, visando melhorar a dispersão dessas nanocargas na matriz polimérica e ativar a superfície das mesmas para a complexação reversível com as olefinas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar um estudo mais sistemático das variáveis que afetam a dispersão de nanocargas metálicas, especificamente as AgNps, em matrizes poliméricas de PUU. Inicialmente um estudo mais detalhado da estabilidade dessas Nps em dispersões aquosas de PUU necessita ser feito, a fim de se encontrar a melhor forma de dispersar e estabilizar as AgNps em pó em água. Variáveis como o tipo de agitação, tempo de agitação, temperatura, tamanho de partícula de PUU e de AgNps em meio aquoso, estabilidade das Nps no meio ao longo do tempo precisam ser avaliadas. Experimentos envolvendo microeletroforese podem ser utilizados para avaliar modificações elétricas na superfície das AgNps, através do potencial - ζ pode-se avaliar a presença de carga positiva na superfície da Nps com a presença de grupos polarizadores do polímero (GITTINGS; CARUSO, 2001; LIN; HWU ; GER, 2008).

Realizar a síntese das AgNps em meio aquoso a partir de AgNO_3 e utilizando NaBH_4 como agente redutor (WU ET AL., 2009), esse procedimento gera Nps estabilizadas em água. Adicionar as AgNps sintetizadas a dispersão aquosa de PUU. Após o preparo dos filmes, avaliar a dispersão das nanocargas na matriz polimérica através de TEM.

Aumentar a razão NCO/OH utilizada no pré-polímero, com o objetivo de aumentar a presença de segmentos rígidos ao longo da cadeia polimérica (DELPECH; MIRANDA, 2012). Esse efeito diminuiria o coeficiente de sorção tanto de parafinas como de olefinas leves. Com a adição de AgNps a matriz polimérica e sendo alcançado o transporte facilitado de olefinas, a tendência seria obter permeabilidades mais baixas para parafinas e bem mais elevadas para olefinas leves, o que faria, em tese, a seletividade olefina/parafina aumentar.

Fazer testes de permeabilidade em diferentes ΔP transmembrana para avaliar o efeito da pressão na permeabilidade dos gases. Com esses testes poderão ser avaliados os possíveis efeitos de plastificação causados pelos gases com alta permeabilidade no material polimérico (BAKER, 2004; FAIZ E LI, 2012B).

Avaliação de seletividades reais de separação, ao menos para sistemas de dois gases. Ao controlar a vazão de entrada dos gases na câmara de alimentação do sistema de separação de gases, poderá ser determinada uma razão de mistura de alimentação. Na câmara do permeado, poderá ser avaliado a proporção dos gases acoplando-se um cromatógrafo a gás (KANG; KANG, 2011).

REFERÊNCIAS

- ABDEL-HALIM, E.S.; EL-RAFIE, M. H.; AL-DEYAB, S. S. Polyacrylamide/guar gum graft copolymer for preparation of silver nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, v. 85, p. 692–697, 2011.
- AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 17, p. 339-345, 2007.
- BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. 2. ed., Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- BAI, S.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Metal-ion mediated separation of propylene from propane using PPO membranes. *Journal of membrane science*, v. 147, p. 131-139, 1998.
- BARBOSA, E. M. *Avaliação das propriedades de barreira a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas à base de poliuretanos e argila*. 2011. 131f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Reforma seca de metano sobre catalisadores de níquel suportados em CeO₂ modificado com MgO. *Anais do 5º Congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás*, Fortaleza, Brasil, 2009.
- BURNS, R. L.; KOROS, W. J. Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric membranes. *Journal of membrane science*, v. 211, p. 299-309, 2003.
- BERNARDO, P.; DRIOLI, E; GOLEMME, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 48, p. 4638-4663, 2009.
- CAKIC, M. S.; STAMENKOVIC, J. V.; DJORDJEVIC, D. M.; RISTIC, I. S. Synthesis and degradation profile of cast films of PPG-DMPA-IPDI aqueous polyurethane dispersions based on selective catalysts. *Polymer degradation and stability*, v. 94, p. 2015-2022, 2009.
- CHEN, W.; TAO, X. Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane. *Macromolecular rapid communications*, v. 26, p.1763-1767, 2005.
- COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas de poliuretanos à base de polibutadieno líquido hidroxilado. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 14, p. 230-234, 2004.
- _____. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions. *Polymer degradation and stability*, v. 70, p. 49-57, 2000.
- COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; ALVES, L. S. Anionic waterborne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): Synthesis and characterization. *Journal of applied polymer science*, v. 80, p. 566-572, 2001.

- COUTINHO, F.,M.,B., DELPECH, M., C., ALVES, T., L., FERREIRA, A., A. Degradation profile of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and different diisocyanates. *Polymer degradation and stability*, v. 81, p. 19-27, 2003.
- COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; GARCIA, M. E. F. Evaluation of gas permeability of membranes obtained from poly(urethane-urea)s aqueous dispersions based on hydroxylterminated polybutadiene. *Polymer testing*, v. 21, p. 719-723, 2002.
- COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; SANTOS, C. C.; ALMEIDA, R. B. L. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). *Química nova*, v. 31, p. 1437-1443, 2008.
- CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. 2. ed., Campinas: Unicamp, 2008.
- DAS, R.; NATH, S. S.; CHAKDAR, D.; GOPE, G.; BHATTACHARJEE, R. Preparation of silver nanoparticles and their characterization. *AZojono - Journal of nanotechnology online*, 2009. Disponível em: <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2318>>. Acesso em: 09 nov. 2013.
- DELPECH, C. M.; MIRANDA, G. S. Waterborne polyurethanes: influence of chain extender in ftir spectra profiles. *Central european journal of engineering*, v. 2, p. 231-238, 2012.
- ELDRIDGE, R. B. Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 32, p. 2208-2212, 1993.
- FAIZ, R; LI, K. Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques. *Chemical engineering science*, v. 73, p. 261-284, 2012a.
- _____. Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation. *Desalination*, v. 287, p. 82-97, 2012b.
- FENG, S.; REN, J.; HUA, K.; LI, H.; REN, X.; DENG, M. Poly(amide-12-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes for carbon dioxide separation. *Separation and Purification Technology*, v. 116, p. 25-34, 2013.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of chemical physics*, v. 10, p. 51-61, 1942.
- GARCIA, B. B.; CANDELARIA, S. L.; LIU, D.; SEPHERI, S.; CRUZ, J. A.; CAO, G. High performance high-purity sol-gel derived carbon supercapacitors from renewable sources. *Renewable energy*, v. 36, p. 1788-1794, 2011.
- GHOSAL, K.; CHEN, R. T; FREEMAN, B. D.; DALY, W. H.; NEGULESCU, I. I. Effects of basic substituents on gas sorption and permeation in Polysulfone. *Macromolecules*, v. 29, p. 4360-4369, 1996.

GIBANEL, F.; LOPEZ, M. C.; ROYO, F. M.; SANTAFE, J.; URIETA, J. S. Solubility of nonpolar gases in tetrahydrofuran at 0-30°C and 101.33 kPa partial pressure of gas. *Journal of solution chemistry*, v. 22, p. 211-217, 1993.

GITTINS, D. I.; CARUSO, F. Spontaneous phase transfer of nanoparticulate metals from organic to aqueous media. *Angewandte chemie international edition*, v. 40, p. 3001-3004, 2001.

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

HAN, K. I.; KANG, S. W.; KIM, J.; KANG, S. K. Effect of ionic liquids on dissociation of copper flake into copper nanoparticles and its application to facilitated olefin transport membranes. *Journal of membrane science*, v. 374, p. 43-48, 2011.

HONG, S. U.; KIM, C. K.; KANG, Y. S. Measurement and Analysis of Propylene Solubility in Polymer Electrolytes Containing Silver Salts. *Macromolecules*, v. 33, p. 7918-7921, 2000.

HYDE, B. *Light olefins market review*. 2012. Disponível em:
<http://www.ptq.pemex.com/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/Light%20Olefins_BHyde.pdf>. Acesso em: 16 out. 2013.

JENA, K. K.; CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings. *European polymer journal*, v. 43, p. 1825-1837, 2007.

KANG, S. W.; CHAR, K.; KANG, Y. S. Novel application of partially positively charged silver nanoparticles for facilitated transport in olefin/paraffin separation membranes. *Chemistry of Materials*, v. 20, p. 1308-1311, 2008.

KANG, S. W.; HONGA, J.; PARK, J. H.; MUNC, S. H.; KIM, J. H.; CHOE, J.; CHARA, K.; KANG, Y. S. Nanocomposite membranes containing positively polarized gold nanoparticles for facilitated olefin transport. *Journal of membrane science*, v. 321, p. 90-93, 2008.

KANG, S. W.; KANG, Y. S. Silver nanoparticles stabilized by crosslinked poly(vinyl pyrrolidone) and its application for facilitated olefin transport. *Journal of Membrane Science*, v. 353, p. 83-86, 2011.

KANG, S. W.; KIM, J. H.; CHAR, K.; WON, J.; KANG, Y. S. Nanocomposite silver polymer electrolytes as facilitated olefin transport membranes. *Journal of membrane science*, v. 285, p. 102-107, 2006.

KANG, Y. S.; KANG, S. W.; KIM, H.; KIM, J. H.; WON, J.; KIM, C. K.; CHAR, K. Interaction with olefins of the partially polarized surface of silver nanoparticles activated by p-benzoquinone and its implications for facilitated olefin transport. *Advanced Materials*, v. 19, p. 475-479, 2007.

KIM, J. H.; LEE, H. L.; WON, J.; JINNAI, H.; KANG, Y. S. The structural transitions of π -complexes of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) block copolymers with silver salts and their relation to facilitated olefin transport. *Journal of Membrane Science*, v. 281, p 369-376, 2006.

KIM, S. H.; KIM, D. B.; CHOI, D. K.; LEE, H.; KIM, H. S.; WON, J. Isoprene/pentane separation using facilitated transport membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 233, p. 113-117, 2004.

KIM, J. H.; MIN, B. R.; WON, J.; JOO, S. H.; KIM, H. S., KANG, Y. S. Role of polymer matrix in polymer/silver complexes for structure, interactions, and facilitated olefin transport. *Macromolecules*, v. 36, p. 6183-6188, 2003.

KRO' L, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in materials science*, v. 52, p. 915-1015, 2007.

KROL, J. J.; BOERRIGTER, M.; KOOPS, G. H. Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments. *Journal of Membrane Science*, v. 184, p. 275-286, 2001.

KUMAR, A.; JOSHI, H.; PASRICHA, R.; MANDALE, A. B.; SASTRY, M. Phase transfer of silver nanoparticles from aqueous to organic solutions using fatty amine molecules. *Journal of colloid and interface science*, v. 264, p. 396-401, 2003.

LANJE, A. S.; SHARMA, S. J.; PODE, R. B. Synthesis of silver nanoparticles: a safer alternative to conventional antimicrobial and antibacterial agents. *Journal of chemical and pharmaceutical research*, v. 2, p. 478-483, 2010.

LARRUDÉ, D. R. G. *Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas*. 2012. 111p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

LAU, C. H.; LI, P.; LI, F.; CHUNG, T. S.; PAUL, D. R. Reverse-selective polymeric membranes for gas separations. *Progress in polymer Science*, v. 38, p. 740-766, 2013.

LAURIAULT, P. L. G; GROSS, T.; LIPPITZ, A.; UNGER, E. S. W. Chemical and Elemental Depth Profiling of Very Thin Organic Layers by Constant Kinetic Energy XPS: A New Synchrotron XPS Analysis Strategy. *Analytical chemistry*, v. 84, p. 5984-5991, 2012.

LI, G.; LI, P.; QIU, H.; LI, D.; SU, M.; XU, K. Synthesis, characterizations and biocompatibility of alternating block polyurethanes based on P3/4HB and PPG-PEG-PPG. *Journal of biomedical materials research A*, v. 98A, p. 88-99, 2011.

LI, H.; FREEMAN, B. D.; EKINER, O. M. Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers. *Journal of Membrane Science*, v. 369, p. 49-58, 2011.

LIMIÑANA, M. A. P; AÍS, F. A; PALAU, A. M. T; BARCELO, A. C. O; MARTÍNEZ, J. M. M. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International journal of adhesion & adhesives*, v. 25, p. 507-517, 2005.

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

LIN, H. W.; HWU, W. H.; GER, M. D. The dispersion of silver nanoparticles with physical dispersal procedures. *Journal of materials processing technology*, v. 206, p.56-61, 2008.

LIU, Y. C.; LIN, L. H. New pathway for the synthesis of ultrafine silver nanoparticles from bulk silver substrates in aqueous solutions by sonoelectrochemical methods. *Electrochemistry communications*, v. 6, p.1163-1168, 2004.

MA, J. C.; DOUGHERTY, D. A. The Cation- π Interaction. *Chemical reviews*, v. 97, p. 1303-1324, 1997.

MADBOULY, S. A.; OTAIGBE, J. U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 1283-1332, 2009.

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

MERKEL, T.; BLANC, R.; ZEID, J.; SUWARLIM, A.; FIRAT, B.; WIJMANS, H.; ASARO, M.; GREENE, M. Separation of Olefin/Paraffin Mixtures with Carrier Facilitated Membranes. *Final report prepared by Membrane Technology and Research, Inc.* 2007, 79p. Disponível em: < <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/900815> >. Acesso em: 07 nov. 2013.

MOREIRA, F.S. *A integração refino petroquímica como alternativa para atendimento do crescente mercado de petroquímicos*. 2008. 135f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

NING, L.; NING, W. D. N.; SHENG, Y. Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer. *Macromolecules*, v 30, p.4405-4409, 1997.

ORYE, R. V.; WEIMER, R. F.; PRAUSNITZ, J. M. Lewis acidity of polar organic solvents from thermodynamic measurements. *Science*, v. 148, p. 74-75, 1965.

PEREIRA, J. H. C. *Caracterização de filmes formados por dispersões aquosas de poli(uretano-ureia)s para aplicação em membranas para permeação de gases*. 2012. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

PINCHUK, L. A review of the biostability and carcinogenicity of polyurethanes in medicine and the new generation of “biostable” polyurethanes. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, v. 6, p. 225-267, 1996.

PINNAU, I.; TOY, L. G. Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation. *Journal of Membrane Science*, v. 184, p. 39-48, 2001.

PINTO, V. V.; FERREIRA, M. J.; SILVA, R.; SANTOS, H. A.; SILVA, F.; PEREIRA, C. M. Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v. 364, p. 19-25, 2010.

POZUN, Z. D.; HENKELMAN, G. A model to optimize the selectivity of gas separation in membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 364, p. 9-16, 2010.

POZUN, Z. D.; TRAN, K.; SHI, A.; SMITH, R. H.; HENKELMAN, G. Why Silver Nanoparticles Are Effective for Olefin/Paraffin Separations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 1811-1818, 2011.

PRIETO, P.; NISTOR, V.; NOUNEH, K.; OYAMA, M.; ABD-LEFDIL, M.; DIAZ, R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Applied surface science*, v. 258, p. 8807-8813, 2012.

QIN, Y.; JI, X.; JING, J.; LIU, H.; WU, H.; YANG, W. Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, v. 372, p. 172–176, 2010.

RAPPAPORT, H. *Ethylene and polyethylene global overview*. 2011. Disponível em: <<http://spi.files.cms-plus.com/about/fbf/H%20Rappaport%20SPI%20Film%20%26%20Bag%2005%2011.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2013.

RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. Cooperative C-H...O hydrogen bonding in CO₂-Lewis base complexes: implications for solvation in supercritical CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, p. 12590-12599, 2002.

RAVEENDRAN, P.; IKUSHIMA, Y.; WALLEN, S. L. Polar Attributes of Supercritical Carbon Dioxide. *Account of Chemical Research*, v. 38, p. 478-485, 2005.

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy*, v. 31, p. 425-451, 2006.

REN, T.; PATEL, M. K.; BLOK, K. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy*, v. 33, p. 817-833, 2008.

SAFARIK, D.J.; ELDRIDGE, R.B. Olefin/paraffin separations by reactive absorption: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 2571-2581, 1998.

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 08 ago. 2013.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

TANAKA, K.; TAGUCHI, A.; HAO, J. Q.; KITA, K. Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefins and paraffins. *Journal of Membrane Science*, v. 121, p. 197-207, 1996.

THEIVASANTHI, T.; ALAGAR, M. Electrolytic Synthesis and Characterizations of Silver Nanopowder. 2011. Disponível em: <<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1111/1111.0260.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2013.

WANG, H. L.; KAO, H. M.; DIGAR, M.; WEN, T. C. FTIR and solid state ¹³C NMR studies on the interaction of lithium cations with polyether poly(urethane urea). *Macromolecules*, v. 34, p. 529-537, 2001.

WANG, L.; SHEN, Y.; LAI, X.; LI, Z.; LIU, M. Synthesis and properties of crosslinked waterborne polyurethane. *Journal of polymer research*, v. 18, p. 469-476, 2011.

WATERS, J. A.; MORTIMER, G. A.; CLEMENTS, H. E. Solubility of some light hydrocarbons and hydrogen in some organic solvents. *Journal of chemical and engineering data*, v. 15, p 174-176, 1970.

WU, C. I.; HUANG, J. W.; WEN, Y. L.; WEN, S. B.; SHEN, Y. W.; MOU-YUNG YEH, M. Y. Preparation of antibacterial waterborne polyurethane/silver nanocomposite. *Journal of the chinese chemical society*, v. 56, p. 1231-1235. 2009.

APÊNDICE A — Testes preliminares e outros filmes de PUU+AgNps preparados

Inicialmente foram realizados ensaios preliminares para avaliar a dispersão das AgNps em propanol, água e na dispersão aquosa de PUU. Foram utilizados como técnica de dispersão a agitação manual e a sonicação. As dispersões foram preparadas com concentração aproximada de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de prata sob a forma de Nps. As informações desses ensaios estão contidas na Tabela 11.

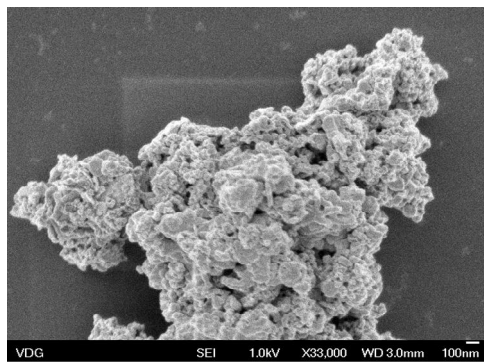
Tabela 12– Informações dos ensaios preliminares de dispersão das AgNps

Ensaio	Solvente	Tipo de agitação	Tempo de agitação
1	propanol	manual	—
2	propanol	ultrassom	15 min.
3	água	ultrassom	18 min.
4	água/PUU	ultrassom	58 min.

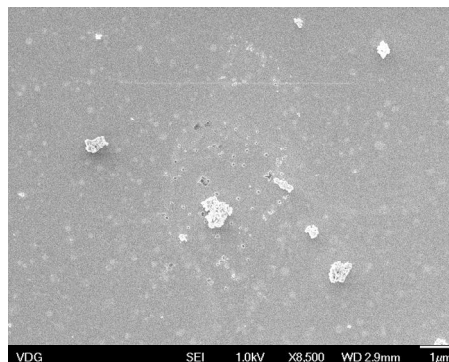
Uma gota de cada ensaio foi disposta sobre uma pequena placa de sílica polida. Após a evaporação do solvente, essas placas foram inseridas no microscópio eletrônico de varredura a fim de se obter imagens que pudessem fornecer informações da morfologia das AgNps. Nas imagens dos ensaios sem PUU, foi verificado que as AgNps continuavam agregadas (Figura 28). As imagens do ensaio com a dispersão aquosa de PUU foram inconclusivas, pois o filme polimérico formado não permitiu a visualização das Nps (Figura 28d). O ideal seria que as imagens fossem feitas em um microscópio eletrônico de transmissão, pois a visualização seria muito mais eficiente. Porém, nesse momento do trabalho não havia disponibilidade para que as análises de TEM fossem realizadas. Desse modo, esses ensaios preliminares realizados foram inconclusivos.

Figura 28 – Imagens de SEM das AgNps dos ensaios preliminares

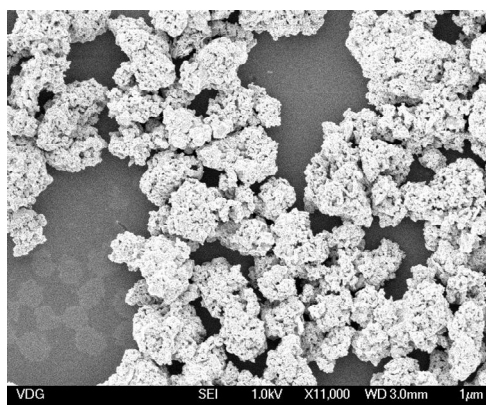
a) Ensaio 1 - solvente: propanol
agitação: manual



b) Ensaio 2 - solvente: propanol
agitação: ultrassom



c) Ensaio 3 - solvente: água
agitação: ultrassom



d) Ensaio 4 - solvente: água/PUU
agitação: ultrassom

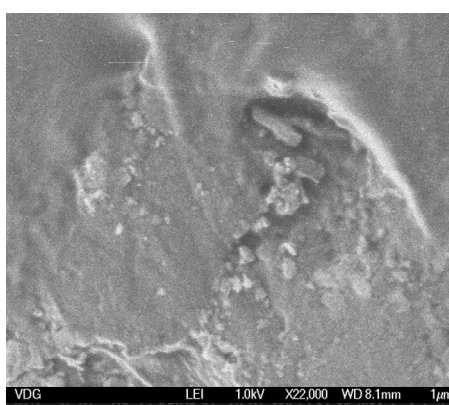


Figura 29 – Espectros de FTIR de todos os filmes

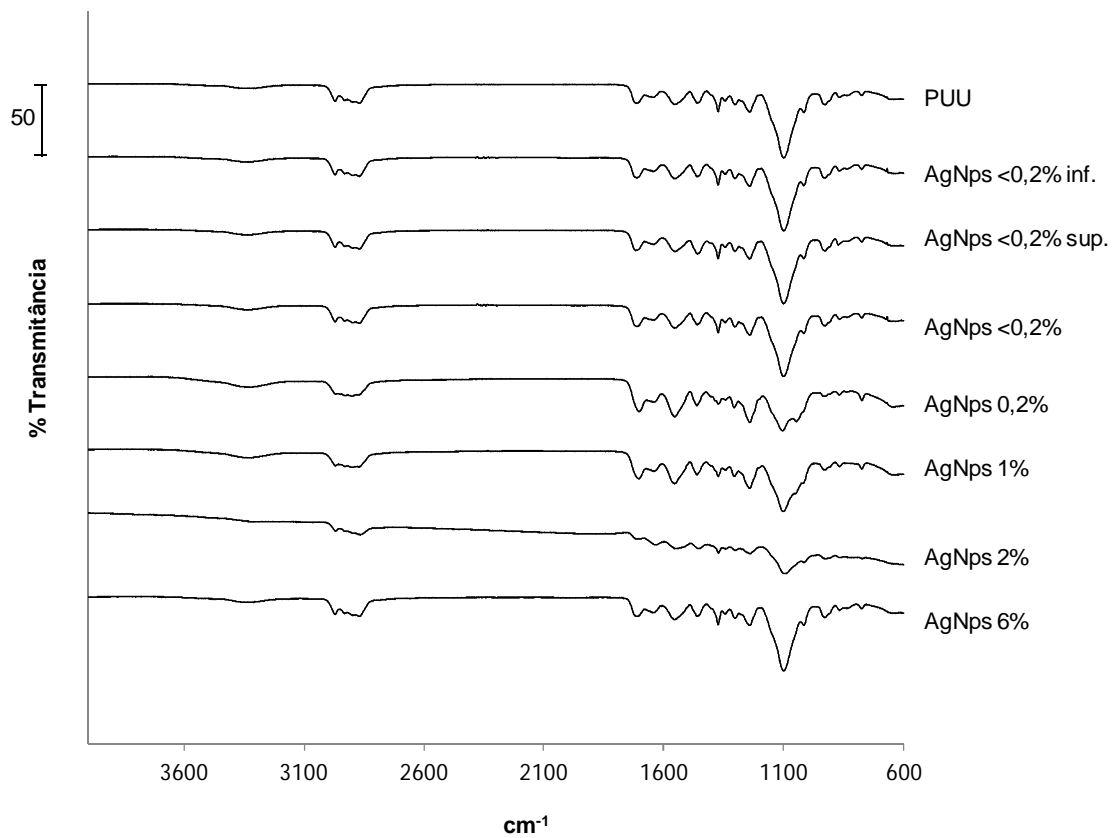
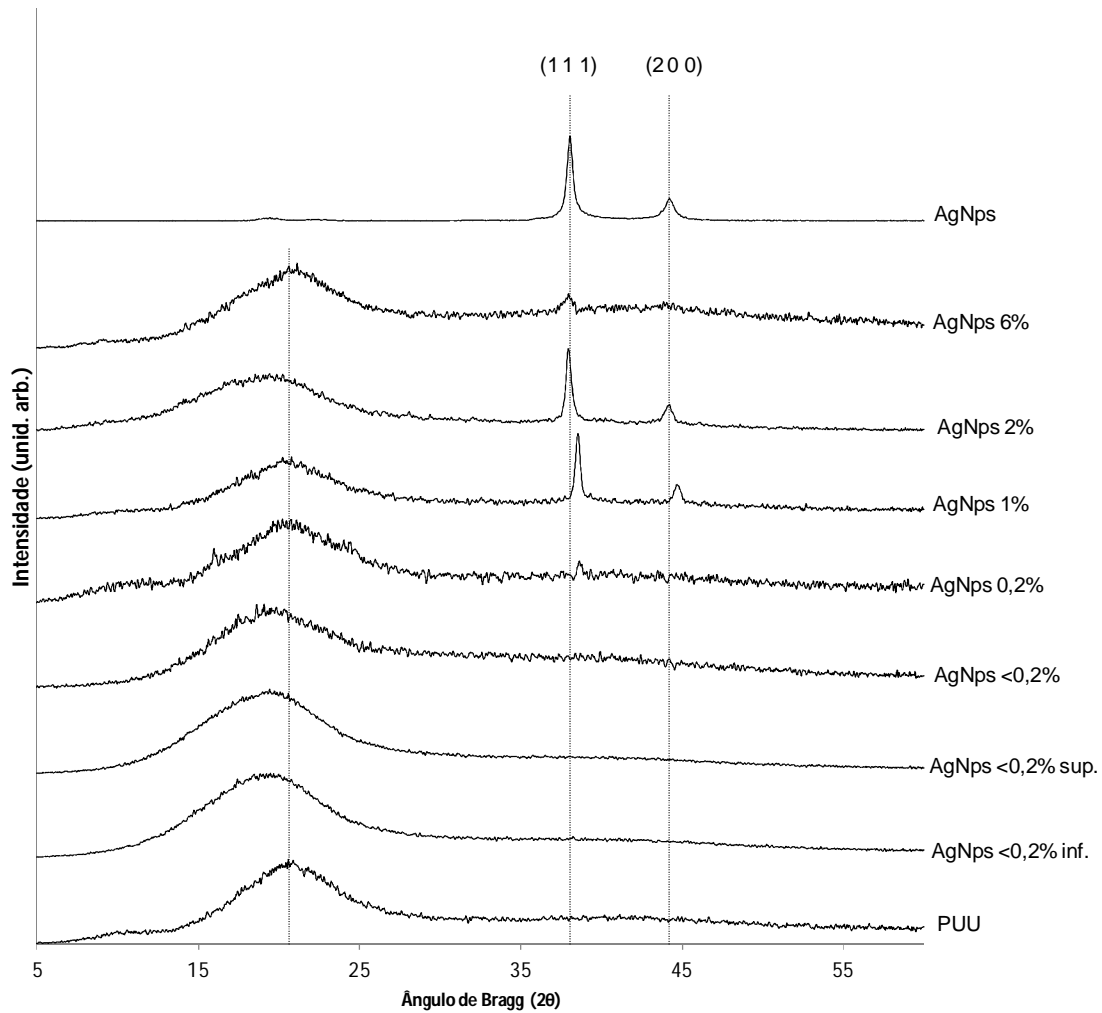


Figura 30 – Difratomogramas de todos os filmes



APÊNDICE B — Análises de TGA e DTG

Todas as análises de TGA e DTG realizadas no trabalho estão dispostas nas Figuras 31 a 38. As réplicas 1 dos filmes AgNps <2% e AgNps 1% foram descartadas dos resultados da dissertação devido ao perfil muito diferente e pela discrepância em relação às outras réplicas.

Figura 31 – TGA e DTG do filme de PUU

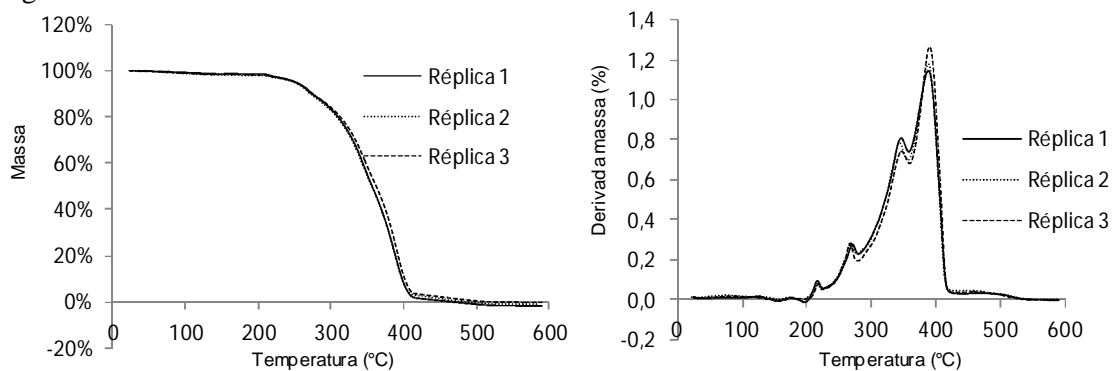


Figura 32 – TGA e DTG do filme AgNps <0,2% inf.

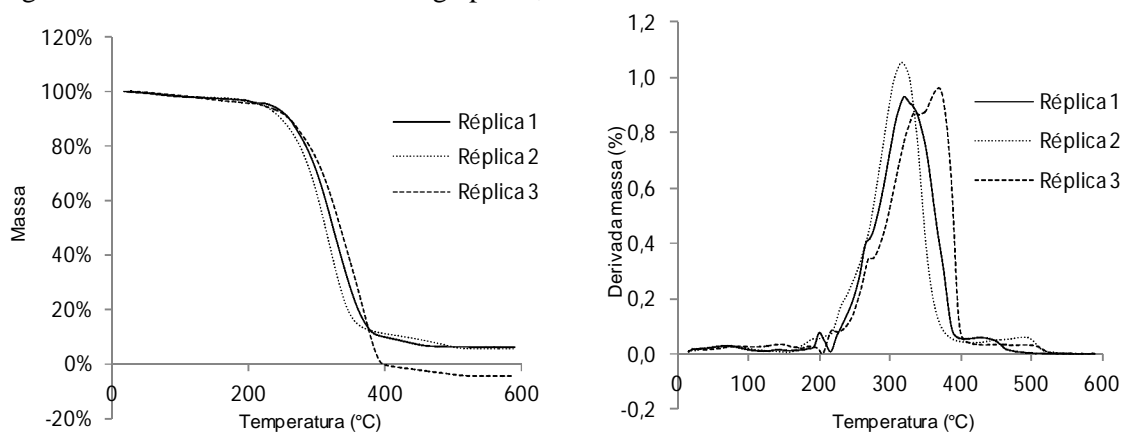


Figura 33 – TGA e DTG do filme AgNps <0,2% sup.

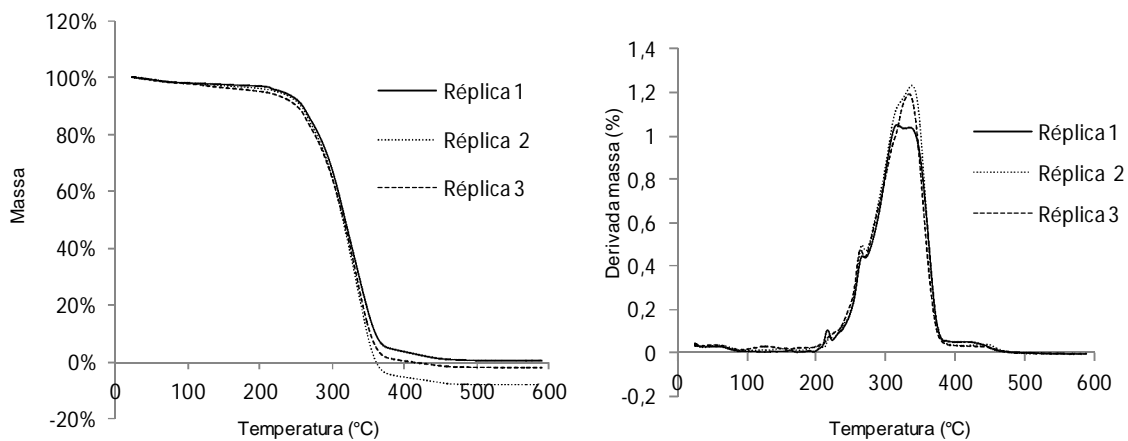


Figura 34 – TGA e DTG do filme AgNps <0,2%

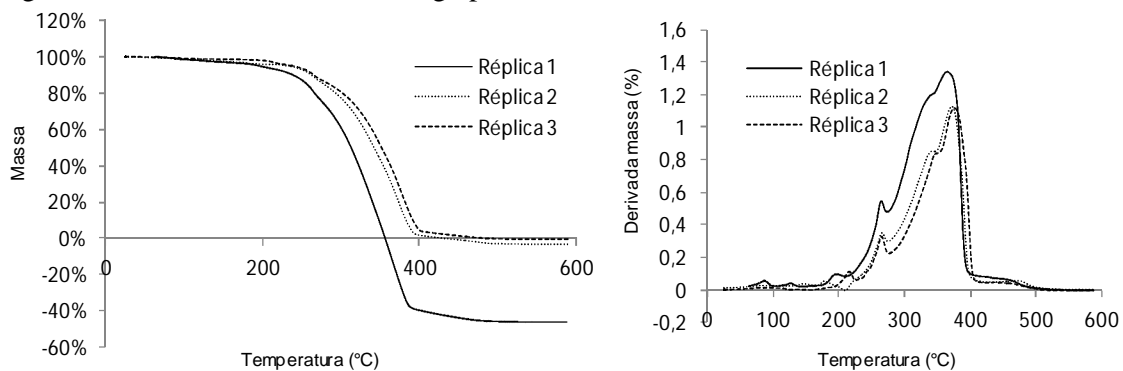


Figura 35 – TGA e DTG do filme AgNps 0,2%

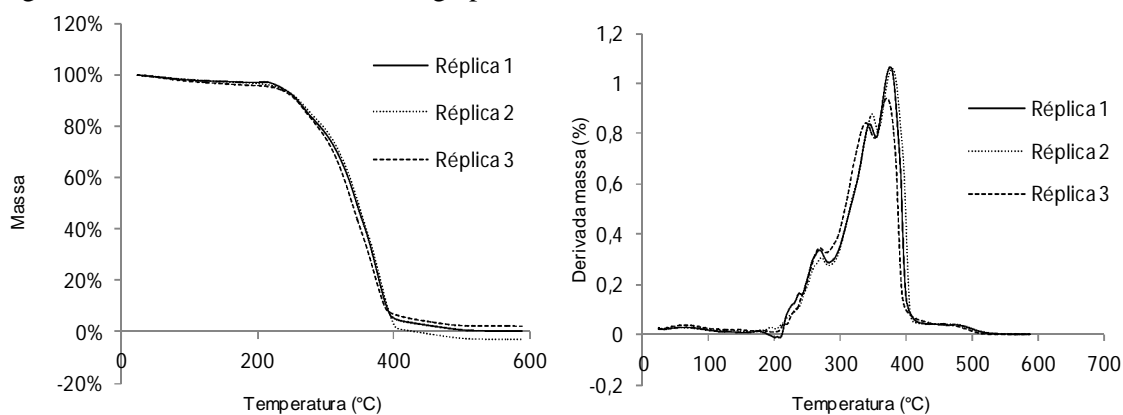


Figura 36 – TGA e DTG do filme AgNps 1%

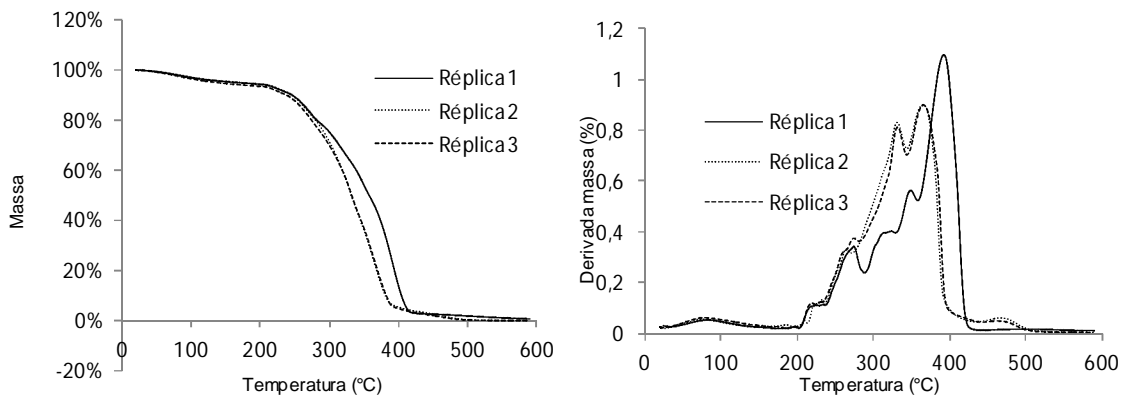


Figura 37 – TGA e DTG do filme AgNps 2%

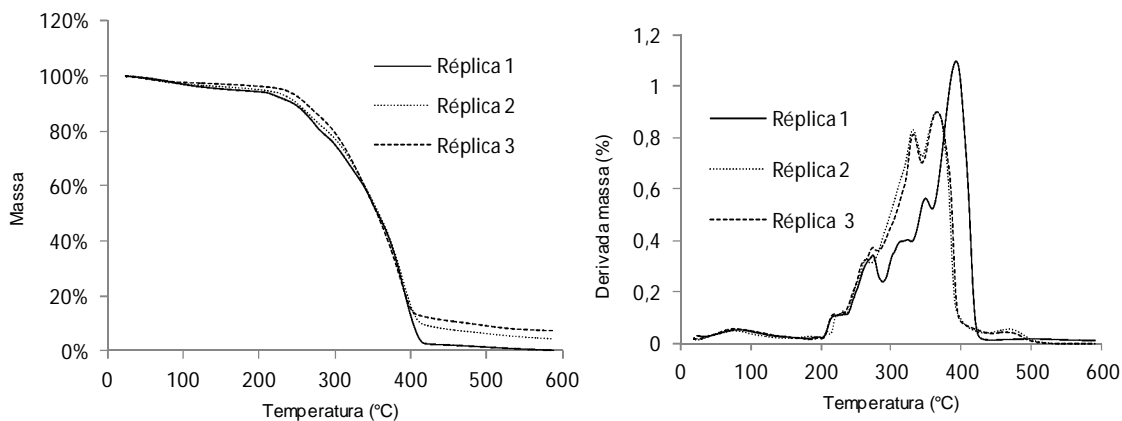
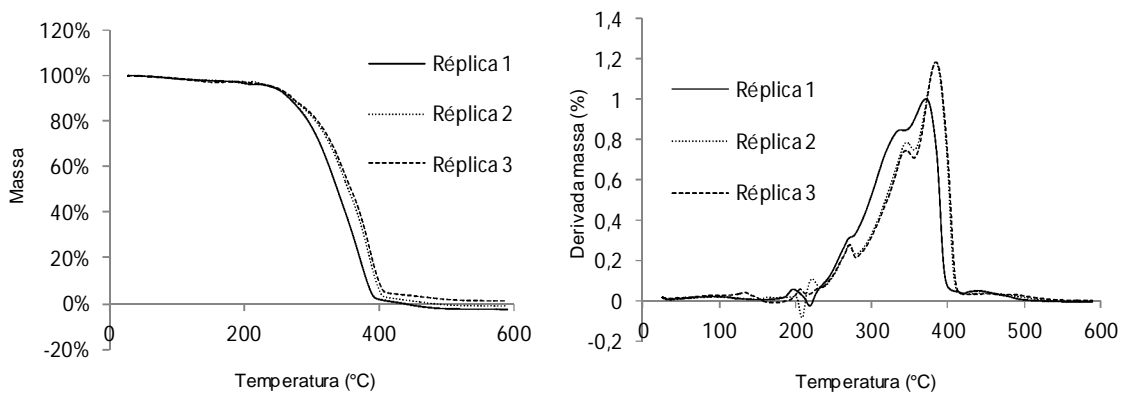


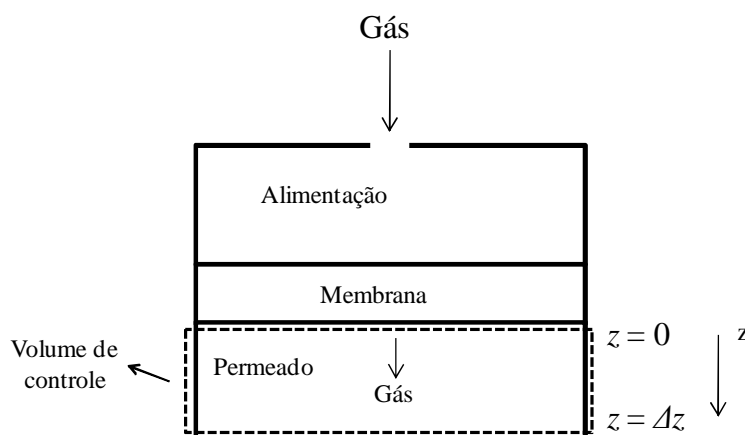
Figura 38 – TGA e DTG do filme AgNps 6%



APÊNDICE C — Equacionamento e das hipóteses por trás dos testes de permeação

A câmara de permeado utilizado no trabalho é fechada (Figura 39), sendo monitorada a variação da pressão nessa câmara com o tempo. Para descrever o fluxo de gás que chega a câmara do permeado, foi utilizado um balanço de massa no volume de controle indicado na Figura 39.

Figura 39 – Representação da célula de permeação utilizada nos testes.



Fonte: O autor, 2013.

Considera-se que não haja reação química envolvendo o gás dentro do volume de controle ($R_i = 0$), e que todo fluxo ocorra na direção do eixo Z , através dessas hipóteses a equação da continuidade em base molar (Equação 4) pode ser simplificada, resultando na Equação 18. Pode-se reescrever a Equação 18 utilizando a definição de derivada através de limite, o que resulta na Equação 19. Multiplicando a Equação 19 pelo volume da câmara do permeado, V_p , e considerando que o fluxo que sai da câmara do permeado, em $Z = \Delta Z$, é nulo, chega-se a Equação 20, onde A_m é a área de membrana e n_i é o número de mols de moléculas de gás i .

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = R \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial N_{i,z}}{\partial z} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{(N_{i,z+\Delta z} - N_{i,z})}{\Delta z} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \lim_{\Delta z \rightarrow 0} (0 - N_{i,z}) A_m = 0 \quad (20)$$

Considerando o gás i como ideal e o fluxo de gás que chega ao permeado, em $Z = 0$, é igual ao fluxo que sai da membrana (Equação 12), chega-se a Equação 21, onde ΔP é a diferença de pressão transmembrana no tempo inicial de permeação, T é a temperatura do sistema e R é a constante universal dos gases.

$$J_{i,z} = \frac{P}{\delta} (P^a - P^p) \quad (12)$$

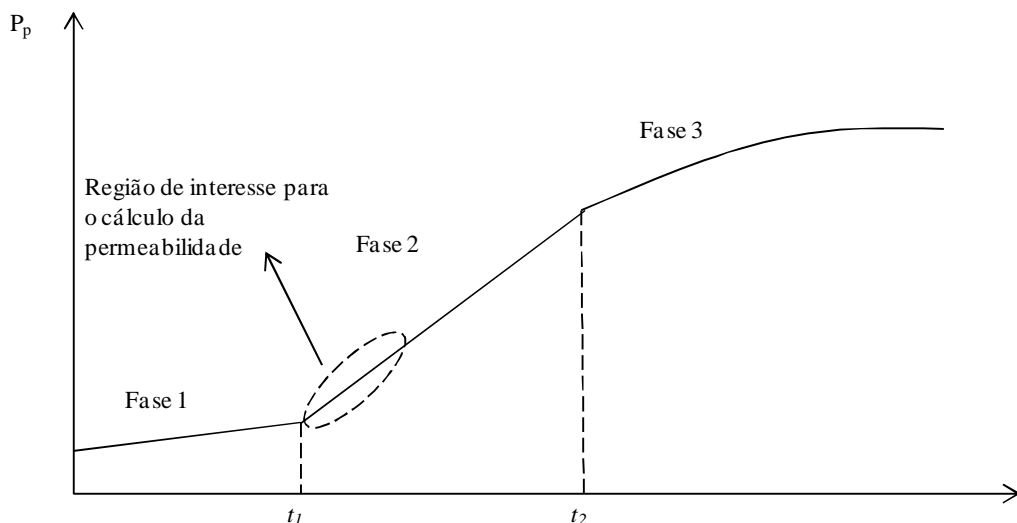
$$P = \frac{V_p \delta}{RTA_m \Delta P} \frac{dP_p}{dt} \quad (21)$$

Transformando n_i em volume molar nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) ocupado pelo gás i , chega-se a Equação 15 onde a permeabilidade é fornecida em Barrer.

$$P = \frac{273,15K}{76cmHg} \frac{V_p \delta}{TA_m \Delta P} \left[\frac{cm^3 \cdot cm}{K \cdot cm^2 \cdot cmHg} \right] \frac{dP_p}{dt} \left[\frac{cmHg}{s} \right] \quad (15)$$

Para o cálculo da variação de pressão na câmara do permeado com o tempo, dP_p/dt , foi adotado o seguinte procedimento:

Durante a permeação de um gás no sistema de permeação utilizado no trabalho, mantendo a pressão de alimentação constante, a curva de P_p x t passa por 3 fases (Figura 40).

Figura 40 – Fases da curva de $P_p \times t$ 

Fonte: O autor, 2013.

A 1ª fase representa o intervalo de tempo onde as moléculas do gás estão começando a permear através do filme polimérico, evoluindo gradativamente até que todos os espaços disponíveis ao gás dentro da matriz polimérica estejam ocupados. Essa etapa é chamada de “molhamento da membrana”.

Após o “molhamento”, segue-se uma 2ª fase onde dP_p/dt é maior do que na 1ª fase. Com a evolução da permeação, a diferença de pressão transmembrana ΔP diminui até chegar a 0. Nessa 3ª fase, a curva de $P_p \times t$ formar um patamar, onde a dP_p/dt diminui, indo a zero.

Na 2ª fase, em tempos iniciais de permeação, após o “molhamento”, considera-se o ΔP e o fluxo de gás $J_{i,z}$ através do filme constantes. Assume-se que o ΔP é igual ao inicial, quando o teste de permeação é iniciado. Com isso, a inclinação dP_p/dt pode ser usada para cálculo da permeabilidade através da Equação 15. No início da 2ª fase, o $J_{i,z}$ é considerado constante, porém ele é usado para o cálculo de um regime transiente que ocorre no permeado, por isso o regime de transferência de massa é considerado pseudo-estacionário. Para descrever essas 3 fases um modelo matemático foi proposto, onde a , b , α , β , P_∞ , h , k são os parâmetros do modelo (Equação 22-24), P_∞ é a pressão no permeado em tempos finais de permeação.

$$P_p = at + b, \text{ para } t \leq t_1 \quad (22)$$

$$P_p = \alpha t + \beta, \text{ para } t \geq t_1 \text{ e } t \leq t_2 \quad (23)$$

$$P_p = P_\infty + h \exp[-k(t - t_2)], \text{ para } t \geq t_2 \quad (24)$$

A fim de se diminuir o número de coeficientes, pode-se reescrever as Equações 22-24 substituindo P_p por $\Delta P' = P_p \text{ inicial} - P_p \text{ em } t$, onde $P_p \text{ inicial}$ é a pressão no permeado no tempo inicial de permeação e $P_p \text{ em } t$ é a pressão do permeado em um tempo t qualquer durante o ensaio. Desse modo:

$$\Delta P' = \alpha t, \text{ para } t \leq t_1 \quad (25)$$

$$\Delta P' = \alpha t + \beta, \text{ para } t \geq t_1 \text{ e } t \leq t_2 \quad (26)$$

$$\Delta P' = \Delta P'_\infty + h \exp[-k(t - t_2)], \text{ para } t \geq t_2 \quad (27)$$

Igualando a Equação 25 e 26 em $t = t_1$ e a Equação 26 e 27 em $t = t_2$, obtém-se:

$$\Delta P' = \left(\frac{\beta}{t_1} + \alpha\right)t, \text{ para } t \leq t_1 \quad (28)$$

$$\Delta P' = \alpha t + \beta, \text{ para } t \geq t_1 \text{ e } t \leq t_2 \quad (29)$$

$$\Delta P' = \Delta P'_\infty - [\Delta P'_\infty - (\alpha t_2 + \beta)] \exp[-k(t - t_2)], \text{ para } t \geq t_2 \quad (30)$$

Ajustando esse modelo aos pontos experimentais coletados através da minimização da função *Erro* (Equação 31), encontra-se a provável região de início da 2ª fase da permeação e a coeficiente α que é dP_p/dt nessa fase inicial de permeação onde as hipóteses citadas anteriormente são válidas.

$$\text{Erro} = \sum_{i=1}^n (\Delta P'_{i \text{ experimental}} - \Delta P'_{i \text{ modelo}})^2 \quad (31)$$

De posse da inclinação inicial dessa fase, os dados de permeabilidade são calculados.

A temperatura ao longo dos experimentos de permeação não é controlada, o sistema ficou exposto a variações da temperatura ambiente. As temperaturas foram coletadas periodicamente (com intervalos variando de 5 a 15 minutos) ao longo de todos os ensaios. As temperaturas reportadas nas Tabelas 13-16 são as médias individuais de cada corrida realizada. Calculou-se uma média geral das temperaturas de todas as corridas, obtendo-se um

valor de $297,8 \pm 2,3$ K. Esse intervalo de confiança é obtido multiplicando-se o desvio padrão dessa média por 1,96. Somente a média individual de temperatura da corrida 2 de C_2H_4 no filme de PUU puro ficou fora desse intervalo. Os dados de espessura dos filmes também são reportados como uma média, uma vez que os filmes, mesmo preparados em superfícies planas não possuem a mesma espessura em toda a sua área. O sistema de permeação utilizado nesse trabalho encontra-se bem descrito na dissertação de mestrado de Pereira (2012). A seguir são reportados os dados de permeabilidade de todos os testes de permeação realizados (Tabelas 13-16). Os valores do volume da câmara de permeado V_p , a área efetiva de membrana A_m e a diferença entre pressão na alimentação e a pressão no permeado ΔP (no início do experimento) são os mesmos para todos os ensaios. $V_p = 7 \text{ cm}^3$; $A_m = 4,9 \text{ cm}^2$ e a $\Delta P = 150 \text{ cmHg} = 2 \text{ bar}$.

Tabela 13 – Testes de permeação no filme PUU

PUU	CO ₂ 1	CO ₂ 2	C ₂ H ₄ 1	C ₂ H ₄ 2	C ₂ H ₆ 1	C ₂ H ₆ 2	N ₂ 1	N ₂ 2
Permeabilidade (Barrer)	182	178	60,1	63,6	48,5	42,2	3,83	3,76
Temperatura (K)	299,9	299,8	299,7	301,1	299,6	297,9	297,5	298,1
σ (K)	0,2	0,1	0,8	0,1	1,2	1,4	1,3	1,5

Nota: δ e σ são respectivamente espessura do filme e desvio padrão. $\delta = 0,0769 \text{ cm}$; $\sigma = 0,0018 \text{ cm}$.

Tabela 14 – Testes de permeação no filme AgNps <0,2%

AgNps <0,2%	CO ₂ 1	CO ₂ 2	C ₂ H ₄ 1	C ₂ H ₄ 2	C ₂ H ₆ 1	C ₂ H ₆ 2	N ₂ 1	N ₂ 2
Permeabilidade (Barrer)	133	135	44,15	49,91	28,11	25,71	3,22	3,89
Temperatura (K)	297,2	297,1	296,1	298,9	296,8	296,8	297,9	298,1
σ (K)	0,6	0,3	0,3	0,1	0,6	0,2	0,7	1,2

Nota: $\delta = 0,0691 \text{ cm}$; $\sigma = 0,0053 \text{ cm}$

Tabela 15 – Testes de permeação no filme AgNps 0,2%

AgNps 0,2%	CO ₂ 1	CO ₂ 2	C ₂ H ₄ 1	C ₂ H ₄ 2	C ₂ H ₆ 1	C ₂ H ₆ 2	N ₂ 1	N ₂ 2
Permeabilidade (Barrer)	82,5	85,1	30,8	30,1	26,6	24,1	1,77	1,62
Temperatura (K)	296,6	297,7	297,1	297,7	296,5	297,3	297,0	297,2
σ (K)	0,5	0,3	0,7	0,2	0,1	0,2	0,8	0,4

Nota: $\delta = 0,0333 \text{ cm}$; $\sigma = 0,0007 \text{ cm}$

Tabela 16 – Testes de permeação no filme AgNps 1%

AgNps 1%	CO ₂ 1	CO ₂ 2	C ₂ H ₄ 1	C ₂ H ₄ 2	C ₂ H ₆ 1	C ₂ H ₆ 2	N ₂ 1	N ₂ 2
Permeabilidade (Barrer)	71,6	73,4	28,8	26,8	27,7	27,3	1,59	1,59
Temperatura (K)	296,3	296,6	298,1	297,5	298,6	298,4	298,1	298,0
σ (K)	0,1	0,6	0,2	0,9	0,1	0,3	0,6	0,2

Nota: $\delta = 0,0322 \text{ cm}$; $\sigma = 0,0005 \text{ cm}$