



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Djeison Perrut Russell Moreth

**Membranas de matriz mista preparadas a partir de PEBAX<sup>®</sup> e compostos  
tipo hidrotalcita**

Rio de Janeiro

2022

Djeison Perrut Russell Moreth

**Membranas de matriz mista preparadas a partir de PEBAX® e compostos tipo hidrotalcita**

- 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.

Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio-Ambiente.

Orientador (a): Prof.<sup>a</sup> Dra. Fátima Maria Zanon Zotin

Prof.<sup>a</sup> Dra. Luz Amparo Palacio Santos

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

M844 Moreth, Djeison Perrut Russell.

Membranas de matriz mista preparadas a partir de PEBAX® e compostos tipo hidrotalcita. – 2022.  
122 f.

Orientador (a): Fátima Maria Zanon Zotin  
Luz Amparo Palacio Santos  
Rodrigo Azevedo dos Reis

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Hidrotalcita – Teses. I. Zotin, Fátima Maria Zanon. II. Santos, Luz Amparo Palacio. III. Reis, Rodrigo Azevedo dos IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 544.478

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Djeison Perrut Russell Moreth

Assinatura

08/12/2022

Data

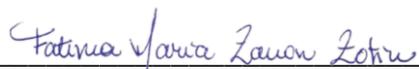
Djeison Perrut Russell Moreth

**Membranas de matriz mista preparadas a partir de PEBAX® e compostos tipo hidrotalcita**

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.  
Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio-Ambiente.

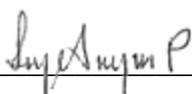
Aprovada em 19 de setembro de 2022.

Banca Examinadora:



Prof.<sup>a</sup> Dra. Fátima Maria Zanon Zotin (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ



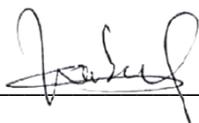
Prof.<sup>a</sup> Dra. Luz Amparo Palacio Santos (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ



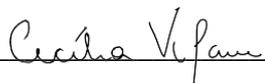
Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis (Orientador)

Instituto de Química – UERJ



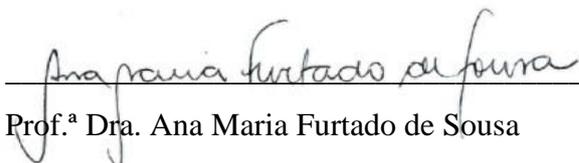
Prof. Dr. Alberto Claudio Habert

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.<sup>a</sup> Dra. Cecília Vilani

Pontifícia Universidade Católica



Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Instituto de Química – UERJ



Dr. Antoniel Carlos Carolino Campos

Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2022

## DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação de mestrado a todos os seres humanos incríveis que fizeram parte do meu projeto, foi um prazer enorme conhecer vocês.

## AGRADECIMENTOS

Na realização da presente dissertação, contei com o apoio direto ou indireto de múltiplas pessoas e instituições às quais estou profundamente grato. Correndo o risco de injustamente não mencionar algum dos contributos quero deixar expresso os meus agradecimentos:

Agradeço aos meus orientadores Rodrigo Azevedo dos Reis, Luz Amparo Palacio Santos e Fátima Maria Zanon Zotin, por aceitarem conduzir o meu trabalho de pesquisa, pelas orientações prestadas, pelos seus incentivos, disponibilidades e apoios que sempre demonstraram. Aqui lhes exprimo a minha gratidão.

Aos meus pais Luciano Russell Moreth e Angela Maria Perrut Russell que sempre estiveram ao meu lado, pelo seu apoio incondicional, incentivo, amizade, paciência e total ajuda na superação dos obstáculos ao longo de toda a minha trajetória.

A todos os meus professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro pela excelência da qualidade técnica de cada um.

Aos meus amigos e colegas de laboratório que sempre ajudaram com tudo que precisei e que tornaram o laboratório um ambiente agradável.

Aos técnicos do Instituto de Química da UERJ pela excelência da qualidade técnica de cada um e disponibilidade em ajudar.

A todos os amigos e colegas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram, ou auxiliaram na elaboração do presente estudo, pela paciência, atenção e força que restaram em momentos menos fáceis.

Aos professores Cecília Vilani e Alberto Claudio Habert, por, generosamente, concederem a utilização dos equipamentos para os testes de permeação de gases.

A pesquisadora Amanda Hupsel pela disponibilidade em acompanhar os testes de permeação de gases.

Aos Cláudio Dariva, Fabiane Serpa, Fábio C. A. Dossi e colaboradores do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) do ITP – Instituto de Tecnologia e Pesquisa/UNIT pela realização de análises de caracterizações.

A UERJ pela infraestrutura e equipe técnica que contribuíram para o projeto.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos o meu sincero e profundo **Muito Obrigado!**

## RESUMO

MORETH, Djeison Perrut Russell. *Membranas de matriz mista preparadas a partir de PEBAX<sup>®</sup> e compostos tipo hidrotalcita*. 2022. 122 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Elastômeros termoplásticos disponíveis comercialmente de poli(éter-bloco-amida) sob o nome comercial PEBAX<sup>®</sup> tendo poli éter flexível e segmentos rígidos de poliamida são conhecidos por serem materiais promissores para a separação de CO<sub>2</sub> de gases leves por membranas. A introdução de cargas sólidas para formar membranas de matriz mista (MMM) é um método que tem sido aplicado para melhorar a seletividade e a permeabilidade de membranas à base de polímeros. Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são uma classe de materiais em camadas que consistem em lâminas carregadas positivamente separadas por galerias contendo ânions de compensação. Os ânions carbonato e água de hidratação presentes nas galerias interlamelares da hidrotalcita podem ser usados como um transportador para facilitar seletivamente o transporte de CO<sub>2</sub> pela membrana. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da incorporação de nanopartículas de HDL variando as suas concentrações nos filmes, assim como modificações nas cargas lamelares dos HDL, sobre as propriedades térmicas, mecânicas e de permeação de gases, procurando contribuir nas discussões acerca dos mecanismos de transporte que governam a separação nesses sistemas. Inicialmente, os HDLs com diferentes razões molares Mg/Al foram sintetizados e caracterizados. Membranas de matriz mista compostas de PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 com HDLs foram fabricadas por solução e moldagem. Depois, estas membranas foram caracterizadas quanto à morfologia, resistência térmica, resistência mecânica e ao desempenho a permeação de gases. Observou-se e a introdução dos HDLs nas matrizes poliméricas influenciaram a morfologia, resistência térmica e resistência mecânica das membranas de forma significativa. Estudou-se o efeito da concentração de partículas, da pressão de alimentação e da temperatura no desempenho das membranas de matriz PEBAX<sup>®</sup> 1657 na separação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os resultados mais promissores indicaram que, a 2 bar e 25 °C, a introdução de 2% e 5% do composto tipo hidrotalcita com razão molar 0,33 elevou a seletividade da separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em comparação a membrana de polímero puro.

Palavras-chave: Membranas de matriz mista. Permeação de gases. PEBAX<sup>®</sup>. Hidrotalcita.

## ABSTRACT

MORETH, Djeison Perrut Russell. *Mixed matrix membranes prepared from PEBAX<sup>®</sup> and hydrotalcite-like compounds*. 2022. 122 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Commercially available thermoplastic elastomers of poly(ether-block-amide) under the tradename PEBAX<sup>®</sup> having flexible polyether and rigid polyamide segments are known to be promising materials for membrane separation of CO<sub>2</sub> from light gases. The introduction of solid fillers to form mixed matrix membranes (MMM) is a method that has been applied to improve the selectivity and permeability of polymer-based membranes. Lamellar double hydroxides (HDL) are a class of layered materials consisting of positively charged sheets separated by galleries containing compensation anions. The carbonate anions and water of hydration present in the interlamellar galleries of hydrotalcite can be used as a carrier to selectively facilitate the transport of CO<sub>2</sub> across the membrane. The objective of this work is to study the effect of the incorporation of HDL nanoparticles, varying their concentrations in the films, as well as changes in the lamellar loads of HDL, on the thermal, mechanical and gas permeation properties, seeking to contribute to the discussions about the mechanisms transport systems that govern separation in these systems. Initially, HDLs with different Mg/Al molar ratios were synthesized and characterized. Mixed matrix membranes composed of PEBAX<sup>®</sup> 1657 and PEBAX<sup>®</sup> 2533 with HDLs were fabricated by solution and molding. Afterwards, these membranes were characterized in terms of morphology, thermal resistance, mechanical resistance and gas permeation performance. It was observed that the introduction of HDLs in polymeric matrices significantly influenced the morphology, thermal resistance and mechanical resistance of membranes. The effect of particle concentration, feed pressure and temperature on the performance of PEBAX<sup>®</sup> 1657 matrix membranes in the separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> is studied. The most promising results indicated that, at 2 bar and 25 °C, the introduction of 2% and 5% of the hydrotalcite-like compound with a molar ratio of 0,33 increased the selectivity of the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation compared to the pure polymer membrane.

Keywords: Mixed matrix membranes. Gas permeation. PEBAX<sup>®</sup>. Hydrotalcite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação estrutural dos Hidróxidos duplos lamelares.....	15
Figura 2 –	Representação esquemática de um sistema bifásico separado por uma membrana.....	22
Figura 3 –	As membranas densas separam devido às diferenças na solubilidade e mobilidade dos permeantes no material da membrana, mecanismo chamado de sorção-difusão.....	23
Figura 4 –	Desenho esquemático de difusão como resultado de movimentos moleculares aleatórios.....	26
Figura 5 –	Isoterma de sorção de um sistema ideal seguindo a lei de Henry.....	26
Figura 6 –	Esquema do transporte de penetrantes através de uma membrana.....	28
Figura 7 –	Representação esquemática do trade-off entre permeabilidade e seletividade com os limites superiores de Robeson de 1991 e 2008.....	33
Figura 8 –	Desenho esquemático dos mecanismos de transporte de gás em uma membrana de transporte facilitado.....	35
Figura 9 –	Mecanismo de transporte facilitado de CO <sub>2</sub> em membrana aminada com transportadores fixos.....	37
Figura 10 –	Estrutura geral de um PEBAX <sup>®</sup> .....	41
Figura 11 –	Estrutura química do PEBAX <sup>®</sup> 2533.....	42
Figura 12 –	Estrutura química do PEBAX <sup>®</sup> 1657.....	43
Figura 13 –	A estrutura de um Hidróxido duplo lamelar com ânions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> nas intercamadas.....	44
Figura 14 –	a) Desenho esquemático do HDL utilizado por Liao et al. b) HDLs como canais de transporte facilitado em uma membrana com transportadores fixos.....	47
Figura 15 –	Esquema das etapas para o preparo da solução para a MMM.....	51
Figura 16 –	Esquema do aparato para medições de permeação de gás a volume constante/pressão variável.....	54
Figura 17 –	Fases da curva de Pp x t.....	55
Figura 18 –	Imagem da hidrotalcita sintetizada HT-0,33.....	57
Figura 19 –	DRX dos HDLs com diferentes razões molares de Al / (Al + Mg).....	59

Figura 20 –	Parâmetro de rede $c$ das células unitárias das HDLs sintetizadas plotadas por $x$ ( $x = Al / (Al + Mg)$ ).....	60
Figura 21 –	Espectro FTIR dos HDL com diferentes razões molares de $Al / (Al + Mg)$ .....	61
Figura 22 –	TG/DTG dos HDLs com diferentes razões molares de $Al / (Al + Mg)$ ...	60
Figura 23 –	DSC dos HDLs com diferentes razões molares de $Al / (Al + Mg)$ .....	63
Figura 24 –	Imagens das membranas 1657 0,33 2% (a), 1657 0,33 5% (b) e 2533 0,33 5% (c).....	67
Figura 25 –	Imagens MEV da superfície do PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro (a) e 1657 0,33 5% (b); da seção transversal do PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro (c), (e) e (g) e 1657 0,33 5% (d), (f) e (h) em diferentes escalas.....	68
Figura 26 –	Mapa EDS da seção transversal da MMM 1657 0,33 5%.....	70
Figura 27 –	Espectro EDS realizado na superfície dos polímeros puros e MMMS de PEBAX <sup>®</sup> 1657 (a) e PEBAX <sup>®</sup> 2533 (b) contendo HT-0,33.....	71
Figura 28 –	Espectro EDS pontual sobre as partículas visualizadas no centro da Figura 23h de 1657 0,33 5%.....	71
Figura 29 –	Espectro FTIR do PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro (a), comparação dos espectros de PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro, MMMS, e respectivos HDLs: HT-0,33 (b), HT-0,25 (c) e HT-0,20 (d).....	72
Figura 30 –	Espectro FTIR do PEBAX <sup>®</sup> 2533 puro (a), comparação dos espectros de PEBAX <sup>®</sup> 2533 puro, MMMS, e respectivos HDLs: HT-0,33 (b), HT-0,25 (c) e HT-0,20 (d).....	73
Figura 31 –	Resultados DSC do 1 <sup>o</sup> aquecimento do PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro e PEBAX <sup>®</sup> 2533 puro e respectivos MMMS com HT-0,33(a, b).....	74
Figura 32 –	Resultados de DRX do PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro e MMMS com os respectivos HDLs: HT-0,20(a), HT-0,25 (b) e HT-0,33(c).....	78
Figura 33 –	Resultados de DRX do PEBAX <sup>®</sup> 2533 puro e MMMS com os respectivos HDLs: HT-0,20(a), HT-0,25 (b) e HT-0,33(c).....	80
Figura 34 –	Resultados de TGA do PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro e MMMS de 2%(a), 5% (b) e comparação das MMMS (preparadas com HT-0,33) com o resultado do HDL 0,33 (c).....	82
Figura 35 –	Resultados de TGA do PEBAX <sup>®</sup> 2533 puro e MMMS de 2%(a), 5% (b) e comparação das MMMS (preparadas com HT-0,20) com o resultado do HDL 0,33 (c).....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Vantagens e desvantagens das tecnologias para captura do dióxido de carbono.....	21
Tabela 2 –	Propriedades físicas de PEBAX <sup>®</sup> 1657 e PEBAX <sup>®</sup> 2533.....	43
Tabela 3 –	Relação molar teórica (x) e quantidade em mol dos reagentes usados na síntese para as diferentes razões molares de Mg:Al.....	49
Tabela 4 –	Nomenclatura para as MMMs fabricadas.....	50
Tabela 5 –	Picos característicos de DRX e parâmetros associados dos HDLs com diferentes razões molares de Al.....	59
Tabela 6 –	Composição química dos HDLs sintetizados.....	66
Tabela 7 –	Resultados de DSC para as diferentes membranas de PEBAX <sup>®</sup> 1657.....	76
Tabela 8 –	Resultados de DSC para as diferentes membranas de PEBAX <sup>®</sup> 2533.....	77
Tabela 9 –	Valores de $2\theta$ e <i>d-spacing</i> para as Membranas de PEBAX <sup>®</sup> 1657.....	79
Tabela 10 –	Valores de $2\theta$ e <i>d-spacing</i> para as Membranas de PEBAX <sup>®</sup> 2533.....	78
Tabela 11 –	Temperaturas para as porcentagens mássicas de 98%, 95% e 80% de PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro e MMMs.....	83
Tabela 12 –	Temperaturas para as porcentagens mássicas de 98%, 95% e 80% de PEBAX <sup>®</sup> 2533 puro e MMMs.....	86
Tabela 13 –	Resultados do teste de tração para o PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro e MMMs.....	88
Tabela 14 –	Resultados do teste de tração para o PEBAX <sup>®</sup> 2533 puro e MMMs.....	89
Tabela 15 –	Dados de $PCO_2$ , $PCH_4$ e seletividade ideal $PCO_2/PCH_4$ para o PEBAX <sup>®</sup> 1657 puro.....	91
Tabela 16 –	Propriedades físicas dos gases testados.....	92
Tabela 17 –	Permeabilidade e seletividade de diferentes gases nas membranas a 2 e 4 bar a 35 °C.....	93
Tabela 18 –	Permeabilidade e seletividade de diferentes gases nas membranas a 2 e 4 bar a 25 °C.....	93

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	177
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	188
2.1 <b>Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub></b> .....	18
2.2 <b>Processo de separação por membranas</b> .....	222
2.3 <b>Membranas para separação de CO<sub>2</sub></b> .....	30
2.3.1 <u>Membranas poliméricas</u> .....	30
2.3.2 <u>Membranas inorgânicas</u> .....	32
2.3.3 <u>Comparação entre membranas poliméricas e inorgânicas</u> .....	322
2.3.4 <u>Membranas de transporte facilitado</u> .....	34
2.4 <b>Membranas de matriz mista</b> .....	38
2.4.1 <u>Nanomateriais 2D</u> .....	39
2.5 <b>Poli(éter-bloco-amida) (PEBA)</b> .....	40
2.5.1 <u>PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533</u> .....	41
2.6 <b>Hidróxidos duplos lamelares</b> .....	44
2.6.1 <u>Sínteses de HDLs</u> .....	45
2.6.2 <u>Compostos tipo hidrotalcita (HT) como partículas para MMM's</u> .....	46
<b>3. MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	48
3.1 <b>Materiais</b> .....	48
3.2 <b>Síntese dos compostos tipo hidrotalcita</b> .....	48
3.3 <b>Fabricação das membranas de matriz mista</b> .....	49
3.4 <b>Caracterizações</b> .....	511
3.5 <b>Testes de Permeação</b> .....	533
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	57
4.1 <b>Caracterização dos HDLs</b> .....	577
4.1.1 <u>DRX</u> .....	58

4.1.2	<b><u>FTIR</u></b> .....	60
4.1.3	<b><u>TGA</u></b> .....	62
4.1.3	<b><u>Análise dos metais nos HDLs (ICP-OES)</u></b> .....	65
4.2	<b>Caracterização das membranas</b> .....	66
4.2.1	<b><u>Análise de Morfologia</u></b> .....	67
4.2.2	<b><u>FTIR</u></b> .....	72
4.2.3	<b><u>Análise térmica e cristalinidade</u></b> .....	74
4.2.4	<b><u>DRX</u></b> .....	77
4.2.5	<b><u>TGA</u></b> .....	81
4.2.6	<b><u>Análise mecânica</u></b> .....	87
4.3	<b>Desempenho de separação de gás</b> .....	90
4.3.1	<b><u>Avaliação da adição de HDLs</u></b> .....	93
4.3.2	<b><u>Efeito da temperatura</u></b> .....	95
4.3.3	<b><u>Avaliação da pressão sobre o desempenho de permeação</u></b> .....	95
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	977
	<b>REFERENCIAS</b> .....	100
	<b>APÊNDICE A</b> – Imagens de cortes transversais para espessura dos filmes.....	117
	<b>APÊNDICE B</b> – Valor médio das espessuras dos filmes usados nos ensaios de permeação em cada Célula. ....	119
	<b>APÊNDICE C</b> – Cálculos para a análise de entalpia de fusão pelo DSC .....	120
	<b>APÊNDICE D</b> – Derivadas das análises termogravimétricas dos filmes fabricados .....	121

## INTRODUÇÃO

As atividades industriais levaram a um nível crescente de emissões de carbono na atmosfera devido ao crescente nível de industrialização e urbanização em muitos países em desenvolvimento. Isso também levou a um aumento significativo na concentração atmosférica global de gases de efeito estufa antropogênicos, como o CO<sub>2</sub>, levando ao aquecimento global e às mudanças climáticas (YORO; DARAMOLA, 2020). Entre os gases poluentes, destaca-se um grupo inclui metano, óxido nitroso, ozônio, dióxido de carbono e CFCs, que causam muitos efeitos ambientais adversos, como aquecimento global, chuvas ácidas e mudanças nos ecossistemas. Entre os gases de efeito estufa, o gerenciamento do dióxido de carbono é mais necessário devido à sua enorme liberação na atmosfera. Em 2020, o CO<sub>2</sub> foi responsável por cerca de 79% de todas as emissões de gases de efeito estufa dos EUA provenientes de atividades humanas (OVERVIEW OF GREENHOUSE GASES, 2022). A captura, o armazenamento e a utilização do dióxido de carbono se tornaram questões importantes nas últimas décadas e muitas tecnologias foram introduzidas e aplicadas para esses fins. A primeira etapa dessa implementação é a captura de dióxido de carbono, que envolve a sua separação em diferentes misturas de gases, como gás de combustão e gás natural (KARGARI; REZAEINIA, 2020).

A oferta e a demanda global de gás natural continuam em tendência ascendente, ocupando uma parcela crescente do mix de combustíveis em cada vez mais países e regiões (BP, 2021; ENERGY AGENCY, 2019). Por exemplo, em 2040, prevê-se que o gás natural represente 40% do consumo total de energia nos EUA, com sua produção aumentando em 65%, superando o petróleo como principal combustível (KAN et al., 2019). Em 2019, o crescimento do consumo global de gás natural foi, em média, 2% (v/v), a demanda cresceu 78 bilhões de metros cúbicos (bmc), liderada pelos EUA (27 bmc) e China (24 bmc). A produção de gás cresceu 132 bmc (3,4%), superando o crescimento do consumo (BP, 2020).

O gás natural bruto é coletado na cabeça do poço como uma mistura gasosa que contém muitos outros componentes além do metano, como alcanos alifáticos e aromáticos, água e compostos contendo silício, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, nitrogênio, bem como hélio, por exemplo. Assim, as operações de condicionamento do gás são necessárias para eliminar tais contaminantes até que se alcance as especificações impostas pelos produtores e consumidores (BELLUSSI et al., 2011). Além de diminuir a capacidade calorífica do gás natural, os gases ácidos, tais como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, formam soluções ácidas corrosivas na presença de água e, por isso, sua remoção é fundamental durante o processamento. Sem esta etapa, os riscos de corrosão em tubos de aço e

bloqueio de equipamentos criogênicos, por solidificação em baixas temperaturas, aumentariam significativamente (DATTA; SEN, 2006).

Comparado com os métodos convencionais para separação de CO<sub>2</sub>, como processos de absorção por aminas ou água (PETERSSON; WELLINGER, 2009), a separação por membrana é considerada uma solução técnica mais econômica, também associada a um baixo consumo de energia, com *design* simples e menos impactante ao meio ambiente. Destacam-se também por demandarem unidades de menores dimensões, aspecto fundamental em plantas *offshore* (BASU et al., 2010). Tais vantagens vêm provocando uma intensa discussão científica nos últimos anos visando à produção de membranas de separação de CO<sub>2</sub> com alto desempenho nas condições mais frequentemente encontradas nas unidades de tratamento do gás natural (WANG et al., 2021b).

“De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006, p. 9). Propriedades de transporte como permeabilidade aos gases, bem como a sua capacidade seletiva, são utilizadas como parâmetros característicos. A permeabilidade é uma informação do par membrana/penetrante e mede a capacidade da membrana em permear um determinado gás, enquanto que a capacidade de uma membrana em permear preferencialmente um gás em relação a outro pode ser avaliado pela seletividade (BAKER, 2004).

No entanto, uma grande desvantagem das membranas à base de polímeros tem sido a permeabilidade e a seletividade variarem usualmente em sentidos opostos e, além disso, no caso de aplicações *offshore*, suas limitações às condições de severidade mecânica e térmica. O desenvolvimento de novos materiais de membrana com melhores propriedades de permeabilidade, seletividade e estabilidade tem sido um dos principais focos científicos para superar tais limitações, a fim de melhorar a eficiência do processo para aplicações industriais (RAHMAN et al., 2013). Membranas inorgânicas porosas que apresentam melhores propriedades comparadas às membranas poliméricas têm despertado interesse científico (SHEKHAWAT; LUEBKE; PENNLINE, 2003). As aplicações em grande escala de membranas inorgânicas são limitadas devido ao alto custo de fabricação (BASU; CANO-ODENA; VANKELECOM, 2011). Dentre as alternativas estudadas para superar tais limitações, a incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica produzindo membranas de matriz mista (MMMs) tem se mostrado uma abordagem promissora (RAHMAN et al., 2013). As MMMs têm o potencial de alcançar maior seletividade com permeabilidade igual ou superior em comparação com as membranas poliméricas existentes, mantendo suas

vantagens de estabilidade mecânica e possibilidade de produção em larga escala (CASADO-COTERILLO, 2019).

Elastômeros termoplásticos disponíveis comercialmente de poli(éter-bloco-amida) sob o nome comercial PEBAX<sup>®</sup>, tendo poli éter flexível e segmentos rígidos de poliamida, são conhecidos por serem materiais promissores para a separação de CO<sub>2</sub> de gases leves (por exemplo, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>). Nestes polímeros, os domínios de poliamida cristalina fornecem resistência mecânica e atuam como espaçadores intermediários entre os domínios de poli éter, dificultando sua cristalização e oferecendo maior mobilidade em cadeia da ligação éter. O poli éter possui uma interação favorável do oxigênio do éter polar com o CO<sub>2</sub> resultando em alta seletividade de solubilidade do CO<sub>2</sub> sobre os gases não polares (BONDAR, VI, FREEMAN, B. D., PINNAU, 1999; BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 2000).

Embora polímeros como o PEBAX<sup>®</sup> tenham propriedades de separação promissoras, eles apresentam algumas características que limitam suas aplicações em membranas de separação de gases comerciais. A baixa resistência mecânica a compostos orgânicos típicos em correntes reais de gás natural e biogás, tais como hidrocarbonetos leves de cadeias até C<sub>5</sub>, é uma das suas principais limitações, principalmente no tratamento de correntes em pressões elevadas e baixas temperaturas. Alta capacidade de inchamento e baixa estabilidade mecânica limitaram a aplicação do PEBAX<sup>®</sup> em membranas comerciais. A incorporação de partículas inorgânicas sólidas em polímeros PEBAX<sup>®</sup> tem mostrado resultados promissores e parece que este tipo de membrana pode apresentar interesse comercial em diferentes cenários de separação de CO<sub>2</sub> (KARGARI; REZAEINIA, 2020).

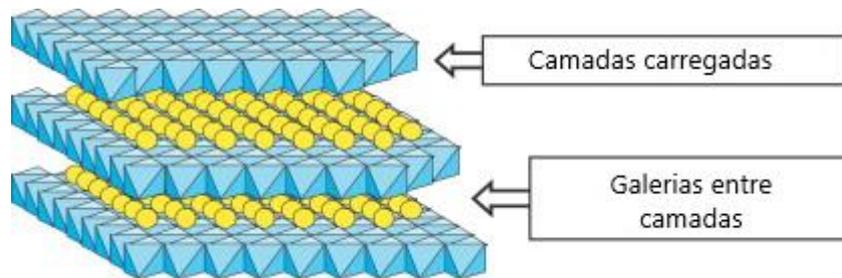
Entre os tipos de PEBAX<sup>®</sup> comercialmente disponíveis, PEBAX<sup>®</sup> 1657 contendo 40% em peso de nylon-6 (PA-6) e 60% em peso de poli(óxido de etileno) (PEO), assim como o PEBAX<sup>®</sup> 2533, com 80% em massa de poli(óxido de tetrametileno) (PTMO) e 20% em massa de nylon-12 (PA-12) têm sido amplamente estudados para separação de CO<sub>2</sub> por membrana (MALANKOWSKA et al., 2021).

Dentre uma série de copolímeros PEBAX<sup>®</sup> formados por PTMO e PA-12, foi relatado que o PEBAX<sup>®</sup> 2533 é o copolímero que apresenta maior permeabilidade ao CO<sub>2</sub> (221 Barrer, a 35°C e 10 bar), devido ao seu alto teor em PTMO (80% em massa). Já o PEBAX<sup>®</sup> 1657, apresenta alta seletividade comparado às demais formulações (56,4 para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a 35°C e 10 bar) (ARMSTRONG et al., 2012; BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 2000).

Um material inorgânico que vem atraindo atenção para captura de CO<sub>2</sub> são os Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) (LU et al., 2018; MOGHADAM; PARK, 2018). Representados na Figura 1, eles são uma classe de materiais que consistem em camadas

carregadas positivamente e galerias entre camadas contendo ânions de compensação (WANG; O'HARE, 2012).

Figura 1: Representação estrutural dos Hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: Adaptado de FORANO et al., 2006.

Tirando vantagem da versatilidade de composição destes compostos lamelares, alguns ânions específicos, que facilitam o transporte de  $\text{CO}_2$ , podem ser introduzidos na galeria interlamelar do HDL (WANG et al., 2021b). A quantidade de ânions e a quantidade máxima de água de hidratação nas galerias da hidrotalcita que são utilizadas para o transporte facilitado do  $\text{CO}_2$ , podem ser alteradas pela razão entre os metais  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  que formam as camadas carregadas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os compostos tipo hidrotalcita ( $\text{MgAlCO}_3$ ) têm um amplo campo de aplicação como catalisadores ou suportes de catalisadores, adsorventes para tratamento de águas, trocadores de íons, filtros, estabilizadores e antiácidos na medicina (ARHZAF et al., 2020). Estudos de adsorção de  $\text{CO}_2$  em nesses materiais sugerem que esses materiais apresentam os atributos de um bom adsorvente, como alta seletividade e capacidade de adsorção (SHANG et al., 2019; SHARMA; TYAGI; JASRA, 2008). Além disso, suas galerias podem ser utilizadas como canais de transporte facilitado de  $\text{CO}_2$  tornando-as atrativas para produção de MMMs (LIAO et al., 2014).

Trabalhos que utilizaram esses materiais para fabricação de membranas inorgânicas ou como cargas em membranas de matriz mista mostraram resultados promissores para separação de gases (LIAO et al., 2014, 2015a; LIU et al., 2014, 2020; WANG et al., 2021b). Recentemente, membranas de matriz mista compreendendo PEBAX<sup>®</sup> 1657 e compostos tipo hidrotalcita foram relatadas exibindo aumento simultâneo na permeabilidade de  $\text{CO}_2$  e seletividade de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  com adições de HDL na matriz polimérica (WANG et al., 2021b; ZHANG et al., 2018). No entanto, não foi encontrado estudos sobre a influência da razão de

metais nos HDLs para a permeação de gases. Assim como, não há estudos do HDL incorporado na matriz PEBAX<sup>®</sup> 2533.

Membranas de transporte facilitado são muito promissoras para separação de CO<sub>2</sub>, pois possuem alta seletividade e permeabilidade em comparação com as membranas convencionais. Nessas membranas, o transporte de CO<sub>2</sub> é realizado pelo “transportador” que pode reagir reversivelmente com o CO<sub>2</sub> e o produto da reação do CO<sub>2</sub>/transportador se difunde dentro da membrana (TONG; HO, 2017). A literatura mostrou que a presença de umidade na corrente de gás aumenta significativamente o transporte de CO<sub>2</sub> em membranas de transporte facilitado (RAFIQ; DENG; HÄGG, 2016). Como os compostos tipo hidrotalcita apresentam em sua composição ânions e água, avaliar a variação dessas espécies nesse material para o transporte de gases é interessante.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a incorporação de compostos tipo hidrotalcita com diferentes razões Mg/Al na matriz do PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 visando a formação de MMMs para a captura de CO<sub>2</sub>. Ademais, avaliar como a razão entre os metais, a quantidade de ânions e água de hidratação dos compostos tipo hidrotalcita influenciam o transporte facilitado do CO<sub>2</sub> também é pertinente para se identificar o material com as melhores propriedades de transporte.

## 1. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são avaliar alterações químicas, estruturais e térmicas na matriz polimérica de PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 provocadas pela adição de HDLs e analisar o efeito da composição e da relação Mg/Al dos HDLs sobre as propriedades de transporte na permeação de gases.

Como objetivos específicos estão:

1. Sintetizar e caracterizar HDLs em três níveis da razão Mg/Al (2:1, 3:1 e 4:1).
2. Fabricar e caracterizar filmes a base de PEBAX<sup>®</sup> 1657 ou PEBAX<sup>®</sup> 2533 contendo 2% e 5% em massa dos HDLs sintetizadas ao longo do trabalho. As caracterizações dos filmes envolverão suas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e estruturais, que irão auxiliar na compreensão dos efeitos da adição das partículas;
3. Realizar ensaios de permeação envolvendo CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> puros em diferentes condições de pressão transmembrana para avaliar o efeito das matrizes mistas sobre a plastificação e a permeação desses de gases.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo começa por uma breve comparação entre tecnologias de captura de dióxido de carbono, seguida por uma revisão de separação de gases por membranas, apresentando as membranas poliméricas, inorgânicas e de transporte facilitado. Em seguida, são apresentados os PEBAX® e os hidróxidos duplos lamelares como materiais promissores para separação de gases.

### 2.1 Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub>

Desde a revolução industrial, século XVIII, até agora, bilhões de toneladas de compostos de carbono foram emitidas, e muitos anos serão necessários para reduzi-las pela metade. Para minimizar o teor de dióxido de carbono na atmosfera e seus impactos ambientais adversos, diferentes métodos vêm sendo introduzidos, como a separação (captura), o armazenamento e a utilização do CO<sub>2</sub> em indústrias (KARGARI; REZAEINIA, 2020).

A separação e captura do dióxido de carbono dos gases de combustão e do gás natural é a primeira etapa na prevenção de liberação de CO<sub>2</sub> para o meio ambiente. O dióxido de carbono separado pode ser reutilizado na produção de outros produtos químicos ou armazenado em reservatórios subterrâneos. O principal objetivo desses processos de captura é a separação do dióxido de carbono com alta seletividade dos gases associados enquanto o processo é energeticamente eficiente (KARGARI; REZAEINIA, 2020). Assim, considera-se brevemente as tecnologias mais importantes como a destilação criogênica, processo por adsorção, por absorção com amina e separação por membrana.

A destilação criogênica é utilizada em situações em que o teor de CO<sub>2</sub> é superior a 50% na mistura de gases. Nesse método, em um primeiro momento, a mistura de gases é liquefeita e, em seguida, os componentes são separados por destilação em temperaturas muito baixas. Normalmente, neste método, quatro torres são usadas para separar o dióxido de carbono, que opera dentro da faixa de temperatura de -185 a -95°C (geralmente a separação criogênica funciona em temperaturas muito baixas) (KARGARI; REZAEINIA, 2020).

O processo por adsorção é baseado na adsorção seletiva do CO<sub>2</sub>, presente em uma mistura gasosa, em um adsorvente sólido. A capacidade do adsorvente na adsorção do CO<sub>2</sub>

depende não apenas das características do componente e do adsorvente, mas também da temperatura e pressão sob as quais ocorre o processo. Os efeitos de temperatura e pressão são usados para o ciclo clássico de adsorção-dessorção, onde alta pressão e baixa temperatura favorecem a adsorção, enquanto baixa pressão e alta temperatura facilitam a dessorção (HIGMAN; BURGT, 2008). Adsorventes físicos, como material à base de carbono, zeólitas e *Metal Organic Framework* (MOF) adsorvem preferencialmente o vapor de água em relação ao CO<sub>2</sub>, e pouca capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> a baixa pressão (SAYARI; BELMABKHOUT; SERNA-GUERRERO, 2011). Estudos mostram que o parâmetro operacional mais importante deste processo é a pressão (5-55 bar) para temperaturas de 30-60°C. Após a operação de adsorção, é necessário que o material passe por um processo de regeneração para que possa ser reutilizado no processo. Em relação ao método de regeneração do adsorvente depende das características técnicas e considerações econômicas (KARGARI; REZAEINIA, 2020).

No processo por absorção por aminas, a separação de gases ácidos, como o CO<sub>2</sub>, é realizada por meio de soluções aquosas de alcanolaminas por meio de absorção química. Neste método, primeiro o dióxido de carbono é absorvido na solução de amina, então essa amina enriquecida com CO<sub>2</sub> é aquecida para liberar o gás absorvido e se regenerar. Neste processo, a torre de absorção normalmente opera entre 35-55°C em altas pressões (acima de 2 bar), enquanto a torre de recuperação geralmente opera em pressão atmosférica (ou superior) e temperaturas na faixa de 100-120°C. Obviamente, esses dados podem ser modificados e ajustados para aumentar a absorção e a recuperação (KARGARI; REZAEINIA, 2020). Solventes químicos são usados principalmente em caso onde há baixo teor de dióxido de carbono na alimentação e é requerido, como produto, dióxido de carbono com alta pureza. No caso de gás de alimentação com alto teor de dióxido de carbono e requisitos de pureza mais baixos nos produtos, os solventes físicos são favorecidos. Solventes físicos requerem menos energia para a dessorção do CO<sub>2</sub> (FERON; JANSEN; KLAASSEN, 1992).

Na separação por membrana, um material de barreira de filme fino é usado para que diferentes espécies da mistura de gás tenham diferentes velocidades de transporte através da espessura do filme. As membranas amplamente utilizadas funcionam com base no mecanismo de sorção-difusão. Os processos de membrana são muito eficientes em termos de energia e de baixo custo operacional, mas as membranas atuais sofrem com o *trade-off* entre a seletividade e a permeabilidade para os permeantes (KARGARI; REZAEINIA, 2020). O *trade-off* significa que as membranas poliméricas usadas em separações de gases industriais comumente sofrem de um balanço entre permeabilidade e seletividade, onde as membranas mais permeáveis são menos seletivas e vice-versa (NIK; CHEN; KALIAGUINE, 2011). Permeabilidade é um

coeficiente que se relaciona diretamente ao fluxo ou taxa de permeação de uma espécie pela membrana, enquanto que a seletividade mostra a habilidade de uma membrana em permear preferencialmente um gás em relação ao outro (MULDER, 1996). As membranas a base de polímeros comerciais são as mais utilizadas para a separação de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  na produção de gás natural (LIU et al., 2009). Além do balanço entre permeabilidade e seletividade, as membranas poliméricas também são menos estáveis para separação de  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  em altas temperaturas e altas pressões de  $\text{CO}_2$  (HIMENO et al., 2007).

A Tabela 1 lista algumas das principais vantagens e desvantagens das citadas tecnologias para captura do dióxido de carbono.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das tecnologias para captura do dióxido de carbono.

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Referências</b>
<b>Destilação criogênica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capacidade de operar em alto volume</li> <li>- Produção de um produto com pureza de mais de 90%</li> <li>- Capacidade de suportar alta pressão</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altos custos operacionais</li> <li>- Alto consumo de energia</li> </ul>	(BURT; BAXTER; BAXTER, 2009; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; SONGOLZADEH et al., 2014; YANG et al., 2008)
<b>Adsorção</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simplicidade do processo</li> <li>- A eficiência deste método é muito alta para componentes leves (99,99% para hidrogênio).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- É necessária uma grande quantidade de energia para regenerar o adsorvente.</li> <li>- Um alto volume de adsorventes</li> </ul>	(AARON; TSOURIS, 2005; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; SONGOLZADEH et al., 2014; YANG et al., 2008; YU; HUANG; TAN, 2012)
<b>Absorção com amina</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Separação simultânea de diferentes gases ácidos, como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub></li> <li>- Produtos de alta pureza</li> <li>- Alta capacidade de processamento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta pressão operacional</li> <li>- Alto consumo de energia</li> <li>- Baixa eficiência das unidades operacionais</li> <li>- Canalização de fluxo em torres de contato e formação de espuma devido às reações das aminas</li> </ul>	(AARON; TSOURIS, 2005; HERRON et al., 2015; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; SONGOLZADEH et al., 2014; YU; HUANG; TAN, 2012)
<b>Separação por Membrana</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo consumo de energia</li> <li>- Simplicidade do processo</li> <li>- Pouca necessidade de espaço</li> <li>- Sem mudança de fase</li> <li>- Não há necessidade de solventes químicos</li> <li>- Fácil escalonamento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Propriedades térmicas e mecânicas fracas das membranas disponíveis comercialmente</li> <li>- O balanço entre permeabilidade e seletividade.</li> </ul>	(BURT; BAXTER; BAXTER, 2009; HO; ALLINSON; WILEY, 2008; KARGARI; TAKHT, 2012)

Fonte: Adaptada de KARGARI; REZAEINIA, 2020.

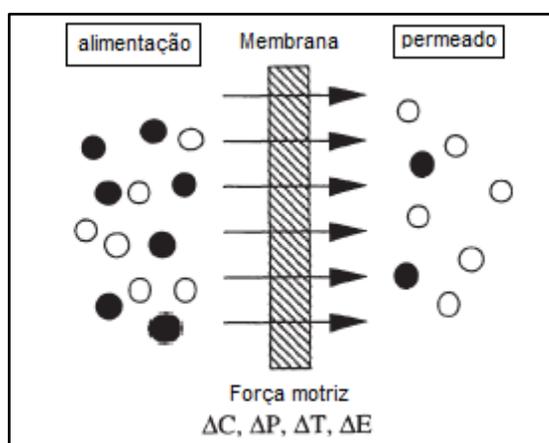
Outras desvantagens dos processos convencionais usados para a remoção de CO<sub>2</sub> geralmente incluem consumo de energia, altos custos de equipamentos, solventes caros e complexidade dos processos. Além disso, solventes usados nos processos de absorção podem ser perdidos ou se degradar durante a operação resultando em impactos ambientais negativos (BAO et al., 2011). A remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural usando a separação por membrana tornou-se uma abordagem promissora em comparação com os processos convencionais. Isso se deve a

vantagens como simplicidade operacional e alta confiabilidade, baixo custo operacional e de capital, ecologicamente adequado, equipamentos leves e eficiência de espaço, consumo de energia reduzido e mais eficiente (DORTMUNDT; DOSHI, 1999) e baixa manutenção. Além disso, comparado aos processos de absorção e adsorção, a separação por membranas não necessita de solventes e apresenta operação contínua, sem necessidade de regeneração. (TAKHT RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009).

## 2.2 Processo de separação por membranas

A membrana está no centro de todo processo de separação por membranas e pode ser considerada uma barreira permeseletiva ou interfase entre duas fases. Uma representação esquemática da separação por membrana é fornecida na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática de um sistema bifásico separado por uma membrana.



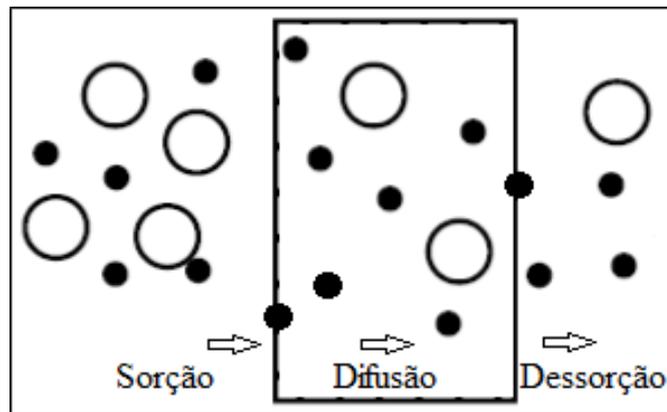
Fonte: Adaptado de MULDER, 1996.

A fase 1 é geralmente considerada como a fase de alimentação ou lado a montante, enquanto a fase 2 é considerada o lado do permeado ou a jusante. A separação é atingida porque a membrana tem a capacidade de transportar um dos componentes da mistura na alimentação mais rapidamente do que qualquer outro componente ou componentes. Isso pode ocorrer por meio de vários mecanismos. O desempenho ou eficiência de uma determinada membrana é

determinado por dois parâmetros, sua seletividade e o fluxo através da membrana (MULDER, 1996). Essas propriedades serão melhor discutidas nas próximas seções.

A propriedade mais importante das membranas é sua capacidade de distinguir os gases e proporcionar diferentes taxas de permeação entre as espécies. No caso de membranas densas, o modelo usado para descrever o mecanismo de permeação, em membranas densas, é o de sorção-difusão (Figura 3), quando os permeantes se dissolvem no material da membrana do lado a montante (corrente de alimentação) e então se difundem através dela, como um resultado do gradiente de concentração através da membrana. Tal gradiente é controlado pela diferença de pressão promovida entre os dois lados da membrana.

Figura 3 - As membranas densas separam devido às diferenças na solubilidade e mobilidade dos permeantes no material da membrana, mecanismo chamado de sorção-difusão.



Fonte: Adaptado de BAKER, 2004.

Os permeantes são separados por causa das diferenças nas solubilidades dos gases no material na membrana (produzindo diferenças de potencial específicas para cada componente) e das resistências que cada componente sofre ao se difundir ao longo do filme. A combinação desses efeitos produz, para cada componente da corrente alimentada, taxas de transferência de massa específicas, garantindo a separação do processo. Como regra geral, ao adotar um polímero base para a membrana, as mudanças produzidas pela sua mistura com outro polímero, plastificantes ou cargas inorgânicas afetam de forma mais pronunciada o coeficiente de difusão ( $D$ ), pois interferem no empacotamento das cadeias, nas redes de interações intramoleculares e, conseqüentemente, o tamanho e capacidade de redistribuição de volume livre para os gases permeantes (BAKER, 2004). Apesar desses efeitos também interferirem no coeficiente de sorção ( $S$ ), este parâmetro sofre mudanças mais pronunciadas apenas quando se a mistura de

materiais promove alterações no ambiente químico (disponibilidade de diferentes grupos funcionais) da superfície da pele seletiva em contato com a corrente de alimentação.

Basicamente, o transporte de um gás, vapor ou líquido através de uma membrana densa não porosa pode ser descrito em termos de um mecanismo de sorção-difusão (MULDER, 1996). Um dos parâmetros de separação mais importantes baseado neste mecanismo é a permeabilidade do gás no filme polimérico ( $P$ ), definido pela Equação (1),

$$\text{Permeabilidade } (P) = \text{Solubilidade } (S) \cdot \text{Difusividade } (D) \quad (1)$$

O coeficiente de solubilidade (ou sorção) é um parâmetro termodinâmico e fornece uma medida da quantidade de penetrante sorvido pela membrana em condições de equilíbrio. Esta propriedade termodinâmica pode ser entendida como uma constante de equilíbrio entre a fase vapor na corrente de retido e o filme na interface gás/membrana. Por envolver aspectos de equilíbrio termodinâmico, o coeficiente de sorção dependerá da condensabilidade do gás, das relações entre o tamanho do gás e o volume livre disponível no material e das interações intermoleculares desenvolvidas entre as espécies permeantes e a membrana. A solubilidade dos gases permanentes em polímeros elastoméricos é muito baixa e pode ser descrita pela lei de Henry. No entanto, para vapores ou líquidos orgânicos, esta propriedade varia em função da concentração de penetrante e, por isso, não é bem representado pela Lei de Henry em toda a faixa de pressão de vapor (MULDER, 1996).

No caso de sistemas onde há baixa solubilidade dos permeantes (polímero com gases como hélio, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano ou argônio), as propriedades do polímero não são influenciadas pela presença desses gases, o que significa que não há contribuição extra para o volume livre, além disso, a solubilidade de um gás em um polímero está linearmente relacionada à pressão de vapor externa. No entanto, em sistemas onde a solubilidade dos permeantes é mais pronunciada (por exemplo, CO<sub>2</sub> ou vapores orgânicos), o volume livre será também função da concentração do penetrante. Nessas circunstâncias, o volume livre aumentará se a concentração de penetrante aumentar, como consequência, a lei de Henry não se aplica e a solubilidade será melhor descrita pelo modelo de coeficiente de atividade de Flory-Huggins (MULDER, 1996).

A difusividade é um parâmetro cinético que indica a rapidez com que um penetrante é transportado através da membrana, ou ainda, podendo ser interpretada como o inverso da resistência que a matriz impõe ao transporte de cada gás permeante. A difusividade depende da geometria do penetrante, pois à medida que o tamanho molecular aumenta, o coeficiente de difusão diminui. No entanto, o coeficiente de difusão é dependente da concentração com os

sistemas envolvendo altas concentrações do penetrante no polímero, garantindo, mesmo para moléculas grandes (orgânicas), valores mais altos dessa propriedade (MULDER, 1996).

O conceito básico para o transporte de pequenas moléculas através de polímeros é que uma molécula só pode se difundir de um lugar para outro se houver espaço vazio suficiente ou volume livre. Se o tamanho do penetrante aumentar, a quantidade de volume livre para que o transporte ocorra, também deverá ser maior. Em altas solubilidades, os coeficientes de difusão também são dependentes da concentração, de modo que as difusividades aumentam com o aumento da concentração de penetrante (MULDER, 1996).

Nos processos de separação de gás por membrana, a plastificação é definida como fenômenos dependentes de pressão causados pela dissolução de certos componentes dentro da matriz polimérica que aumenta a mobilidade segmental da cadeia (XIAO et al., 2009). O aumento do volume livre na membrana aumenta a difusão de todas as espécies de gás através da membrana e, portanto, há um aumento na permeabilidade, mas uma perda de seletividade. A plastificação também tende a levar à perda de resistência mecânica e isso pode resultar em falha da membrana devido ao colapso da estrutura de suporte (KENTISH, 2011). Este é um dos principais desafios dos processos de separação de gás por membranas no tratamento do gás natural, pois a alta pressão de CO<sub>2</sub> e a presença de outros componentes presentes em condições reais de operação, podem plastificar a membrana e comprometer o processo (ADEWOLE et al., 2013; GALIZIA et al., 2017).

A maneira mais simples de descrever o transporte de gases através das membranas é usando a primeira lei de Fick, onde o fluxo difusivo ( $J$ ) de um componente através de um plano perpendicular à direção de difusão é proporcional ao gradiente de concentração  $dc_A/dx$ , Equação (2). A constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão ( $D$ ):

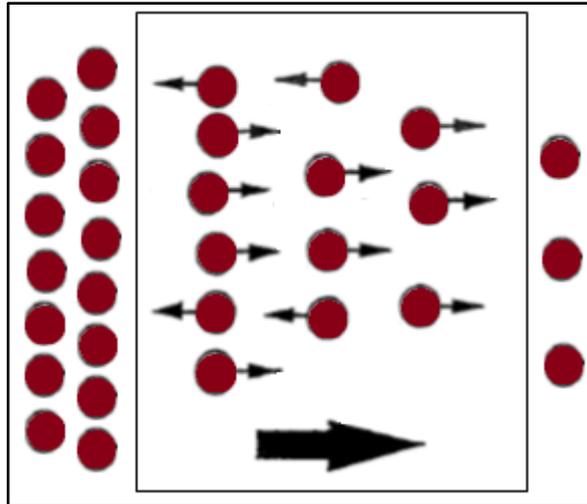
$$J_A = -D \cdot \frac{dc_A}{dx} \quad (2)$$

Em sistemas que podem ser considerados *fickianos*, onde a 1ª Lei de Fick é obedecida, a solubilidade dos gases em polímeros é geralmente muito baixa (<0,2% em volume) e assume-se que o coeficiente de difusão do gás e o volume molar do sistema polimérico são constantes ao longo da espessura do filme e que o transporte de massa seja dominado pelo mecanismo difusivo.

A difusão pode ser considerada um transporte molecular estatístico como um resultado do movimento aleatório das moléculas. Um fluxo de massa (macroscópico) ocorre devido a uma diferença de potencial químico ao longo de uma direção específica. Em um plano com mais moléculas de um lado do que do outro, um fluxo resultante ocorrerá porque mais

moléculas se movem da região mais concentrada para a menos concentrada (como mostrado esquematicamente na Figura 4).

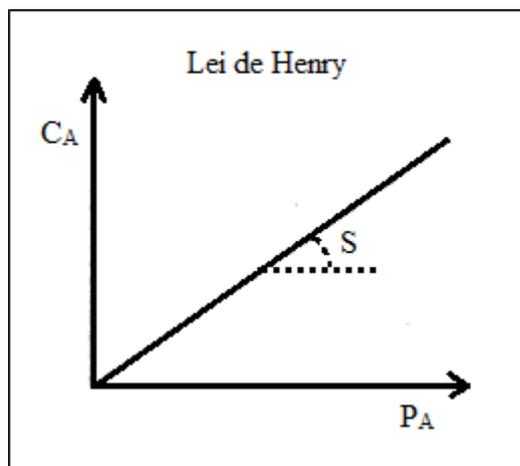
Figura 4 - Desenho esquemático de difusão como resultado de movimentos moleculares aleatórios.



Fonte: Adaptado de MULDER, 1996.

Para sistemas ideais, onde a solubilidade é independente da concentração, a isoterma de sorção é linear (lei de Henry), ou seja, a concentração dentro do polímero é proporcional à pressão aplicada (Figura 5).

Figura 5 - Isoterma de sorção de um sistema ideal seguindo a lei de Henry.



Fonte: Adaptado de (MULDER, 1996).

Como comentado anteriormente, a solubilidade de um gás em uma membrana pode ser descrita pela lei de Henry, indicando que existe uma relação linear entre a pressão parcial na corrente de retido ( $P_A$ ) e a concentração em equilíbrio ( $C_A$ ) na interface gás/membrana, ou seja,

$$C_A = S \cdot P_A \quad (3)$$

Utilizando a equação (2) para descrever o fluxo, substituindo a concentração do componente na membrana da equação (3) e considerando que o coeficiente de sorção seja o mesmo para ambos os lados da membrana, ela se transforma em:

$$J_A = -D \cdot S \frac{dp_A}{dx} \quad (4)$$

A pressão é  $P_{A0}$  no lado da alimentação ( $x = 0$ ) e a concentração de penetrante no polímero é  $C_{A0}$ , enquanto no lado do permeado ( $x = \ell$ ) a pressão é  $P_{A\ell}$  e a concentração de penetrante é  $C_{A\ell}$ . A integração através da espessura da membrana leva a:

$$J_A = \frac{S \cdot D}{\ell} (P_{A0} - P_{A\ell}) \quad (5)$$

e uma vez que o coeficiente de permeabilidade  $\mathcal{P}$  pode ser definido como

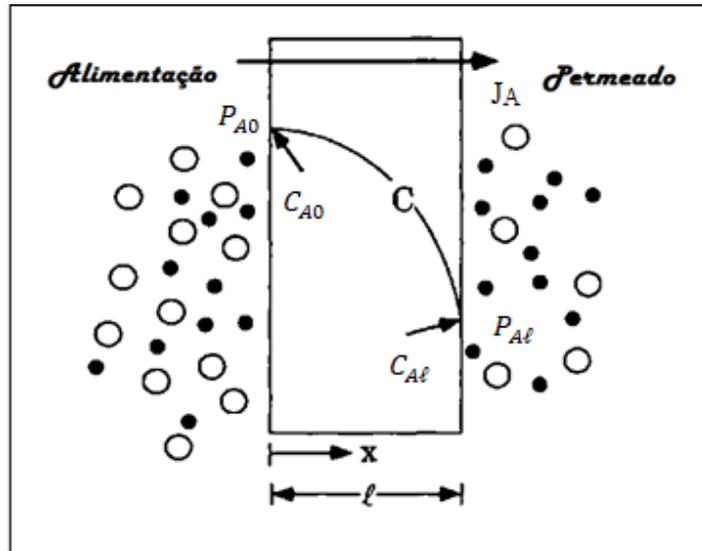
$$\mathcal{P} = D \cdot S \quad (6)$$

tem-se:

$$J = \frac{\mathcal{P}}{\ell} (P_{A0} - P_{A\ell}) \quad (7)$$

Esta equação sugere que o fluxo de um componente através de uma membrana é proporcional à diferença da sua pressão parcial entre os dois lados da membrana e inversamente proporcional à espessura da membrana densa. Na Figura 6, é mostrado o esquema de transportes em uma membrana, relacionando as pressões das correntes e das concentrações dos permeantes no filme com o perfil de concentração para o fluxo através de uma membrana.

Figura 6 - Esquema do transporte de penetrantes através de uma membrana.



Fonte: Adaptado de GHOSAL; FREEMAN, 1994.

A permeabilidade  $P$  de materiais de filme denso é comumente expressa em Barrer, sendo

$$1 \text{ Barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (8)$$

Um parâmetro relacionado à permeabilidade e usado com mais frequência na indústria de membrana é a permeância, onde permeância = permeabilidade / espessura ( $P / \ell$ ) (BAKER; LOW, 2014). Esta forma de representar a capacidade de permeação de um dado gás tem sido preferida devido às incertezas na medida da espessura da pele seletiva em membranas anisotrópicas. A permeância é frequentemente expressa em unidades de permeância ao gás (GPU), sendo

$$1 \text{ GPU} = 1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (9)$$

Para cada par de espécies químicas envolvido em uma mistura de gases que permeiam através de uma membrana, o fator de separação para o componente A em relação ao componente B,  $\alpha_{AB}^*$ , é definido como segue:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (10)$$

sendo  $y_i$ , e  $x_i$ , referem-se à fração molar dos componentes na fase gasosa a jusante (permeado) e a montante (alimentação) da membrana, respectivamente. A composição do gás que desorve

da membrana pode ser relacionada aos fluxos individuais da seguinte forma (GHOSAL; FREEMAN, 1994)

$$y_i = \frac{J_i}{\sum_k J_k} \quad (11)$$

Substituindo a equação (11) na equação (10), tem-se a seletividade da membrana escrita em função dos fluxos permeados dos componentes da seguinte forma:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{J_A/J_B}{x_A/x_B} \quad (12)$$

A substituição da equação (7) na equação (12) resulta na seguinte expressão para o fator de separação:

$$\alpha_{AB}^* = \left( \frac{P_A}{P_B} \right) \frac{\Delta P_A/x_A}{\Delta P_B/x_B} \quad (13)$$

sendo  $P_A$  e  $P_B$  são as permeabilidades dos componentes puros A e B, respectivamente, e  $\Delta P_A$  e  $\Delta P_B$  são as diferenças de pressão parcial dos componentes A e B, respectivamente, através da membrana. A seletividade da membrana depende, portanto, de um fator relacionado às propriedades de separação intrínseca do polímero,  $P_A/P_B$ , e de um fator relacionado à pressão e composição do gás. Quando a pressão a jusante é desprezível em relação à pressão a montante, o fator de separação pode ser escrito como a razão de permeabilidades (GHOSAL; FREEMAN, 1994):

$$\alpha_{AB} \equiv \left( \frac{P_A}{P_B} \right) \quad (14)$$

sendo  $\alpha_{AB}$  é chamado de seletividade ideal ou permseletividade. Em aplicações típicas de separação de gás, a pressão a jusante não é desprezível; no entanto, ela fornece um critério conveniente para avaliar a capacidade relativa de vários polímeros para separar misturas de gases.

Fatorando a permeabilidade em termos de difusividade e solubilidade, a seletividade ideal pode ser expressa como:

$$\alpha_{AB} \equiv \left( \frac{D_A}{D_B} \right) \left( \frac{S_A}{S_B} \right) \quad (15)$$

sendo  $D_A/D_B$  é a razão dos coeficientes de difusão médios da concentração dos componentes A e B e é referido como a seletividade de difusividade.  $S_A/S_B$  é a razão dos coeficientes de solubilidade dos componentes A e B e é chamada de seletividade de solubilidade (GHOSAL; FREEMAN, 1994).

## 2.3 Membranas para separação de CO<sub>2</sub>

A separação por membrana é uma tecnologia de separação relativamente muito eficiente em termos de energia porque é um processo contínuo sem necessidade de regeneração de solventes ou dessorção por variação de temperatura/pressão (AN et al., 2011). Em segundo lugar, o equipamento de membrana é muito simples, sem partes móveis, relativamente fácil de operar, controlar e aumentar de escala (*scale up* linear), além de ser compacto (SHEKHAWAT; LUEBKE; PENNLIN, 2003). Uma membrana desejável deve possuir várias propriedades estruturais e funcionais, como combinação de alta taxa de permeação, alta seletividade de espécies, vida útil longa e confiável e estabilidade mecânica, térmica e química suficiente sob certas condições operacionais (MEINEMA et al., 2005).

### 2.3.1 Membranas poliméricas

As membranas comerciais atualmente utilizadas para a separação de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na produção de gás natural são a base de polímeros (LIU et al., 2009). Polissulfona e acetato de celulose foram as primeiras membranas comerciais e que até hoje atendem boa parte do mercado (cerca de 40%), mesmo com o surgimento de novas alternativas à base de poliimidas, poliamidas, policarbonatos e poliéterimida. Atualmente, membranas de poliimida e poliamida detêm quase metade do mercado de membranas. Estima-se que o mercado global de membrana de separação de gás seja avaliado em US \$ 972,1 milhões em 2021 e deverá exibir um crescimento anual de 5,3% durante o período de previsão até 2028 (GAS SEPARATION MEMBRANE MARKET, 2022; SPILLMAN, 1995).

As membranas possuíam, em 2017, cerca de 10% do mercado de separação de CO<sub>2</sub>/gás natural; a absorção por amina dominava o restante do mercado (GALIZIA et al., 2017). A razão pela qual as membranas têm apenas uma pequena participação desse mercado deve-se a uma combinação de fatores, incluindo a permeância relativamente baixa e a baixa seletividade das membranas atuais, assim como baixa resistência mecânica às condições de pressão e temperatura das correntes de processo, que se intensifica devido a plastificação produzida pela presença dos hidrocarbonetos de cadeia mais longa e altas concentrações de CO<sub>2</sub>. Devido ao desempenho insuficiente da membrana, geralmente são necessários processos de dois estágios

que consomem muita energia para fazer a separação. As membranas de acetato de celulose geralmente têm uma seletividade ideal  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 35 a 40 quando medidas com os gases puros separadamente. Por outro lado, quando as medidas envolvem misturas de gases  $\text{CO}_2$ /metano em alta pressão e  $50^\circ\text{C}$ , as seletividades geralmente caem na faixa de 15-20 (DONOHUE; MINHAS; LEE, 1989; LIN; YAVARI, 2015). Medido com gás natural de fontes produtoras, contendo uma faixa de hidrocarbonetos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  e traços de componentes BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), a seletividade da membrana cai para 10-14 (BAKER; LOKHANDWALA, 2008; BAKER; LOW, 2014; GALIZIA et al., 2017). A questão principal é a plastificação do material da membrana por dióxido de carbono e outros hidrocarbonetos, incluindo os aromáticos BTEX geralmente presentes em algumas centenas de ppm. A sorção desses componentes plastificantes incha a membrana, causando uma perda severa na seletividade de tamanho (isto é, seletividade de difusão), devido ao aumento da mobilidade segmental e o tamanho dos volumes livres. Em alguns casos, a integridade mecânica do módulo de membrana pode até ser comprometida pela sorção de componentes altamente plastificantes (GALIZIA et al., 2017), comprometendo seu desempenho em pressões mais elevadas típicas da operação em plataforma de petróleo *offshore*.

As membranas poliméricas podem ser usadas para separar misturas de  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ , mas a plastificação que ocorre em alta pressão de  $\text{CO}_2$ , em condições reais, diminuirá sua eficiência de separação. Lin et al. (LIN et al., 2006) relataram que ao aumentar as pressões até pelo menos 17 bar aumentam-se as seletividades e permeabilidades para membranas de poli (óxido de etileno) reticuladas altamente ramificadas. No entanto, a pressão do poço de gás natural pode atingir valores superiores a 70 bar, portanto, as pesquisas envolvendo novos materiais para o desenvolvimento de polímeros para membranas poliméricas estão buscando não somente bons desempenhos de separação, mas também garantir sua estabilidade mesmo em ambientes severos de operação, pela mitigação de problemas envolvendo seu envelhecimento (*aging*) e sua plastificação (TIN et al., 2004).

Embora vários novos materiais apresentem excelentes propriedades em laboratório, a plastificação e o envelhecimento físico dificultam seu uso industrial. No entanto, alguns materiais, como polímeros rearranjados termicamente, poliacetilenos, polímeros de microporosidade intrínseca e membranas de matriz mista parecem promissores e podem ser prováveis candidatos para substituir os polímeros vítreos convencionais em separações de gases em grande escala (GALIZIA et al., 2017).

### 2.3.2 Membranas inorgânicas

As deficiências das membranas poliméricas têm motivado estudos de outros materiais alternativos para a formação da pele seletiva das membranas, a fim de superar os desafios atuais em tecnologias de separação (SALLEH; ISMAIL, 2011). Membranas inorgânicas porosas que fornecem melhor seletividade, estabilidade térmica, mecânica e química em comparação com as membranas poliméricas, têm despertado interesse científico na área (SHEKHAWAT; LUEBKE; PENNLINE, 2003). As atenções têm se voltado para materiais que exibem propriedades de peneiramento molecular (GALIZIA et al., 2017; ISMAIL; DAVID, 2003), como zeólitas (OTHMAN; TAN; BHATIA, 2009; POSHUSTA et al., 1998), sílica (ARAKI et al., 2007; DE VOS; VERWEIJ, 1998), carbono (HAYASHI et al., 1995; HE et al., 2009) e MOF (*Metal Organic Framework*) (HOU et al., 2018; RUI et al., 2016).

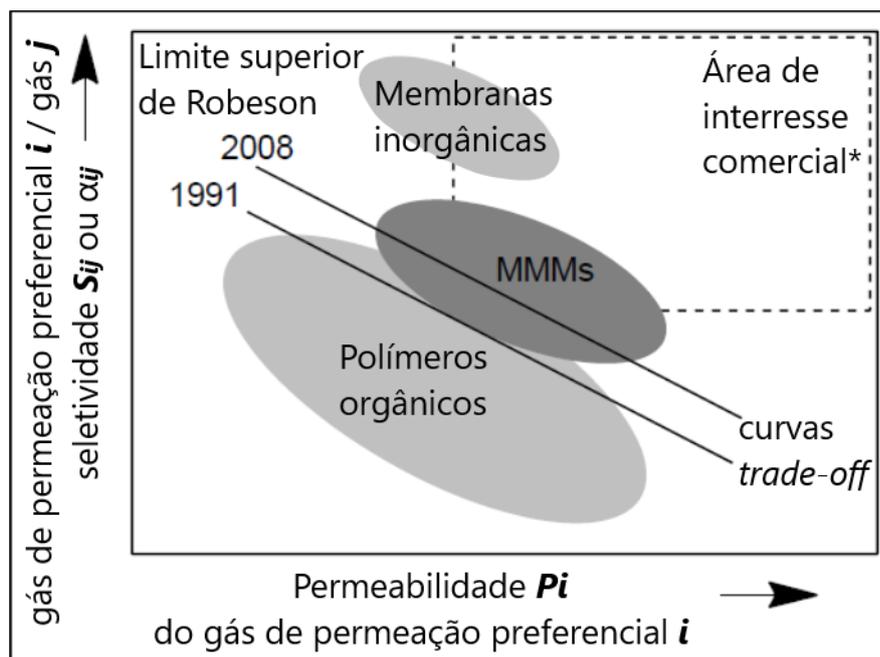
Recentemente, a pesquisa em membranas inorgânicas está ganhando impulso devido à alta demanda em novos campos de aplicação, como células de combustível, reatores de membrana e outras separações de alta temperatura. Pesquisa intensiva tem sido feita no desenvolvimento e melhoria de membranas inorgânicas em comparação com as membranas poliméricas convencionais devido à dificuldade das membranas poliméricas em lidar com separações de alta temperatura e a separação envolvendo meios agressivos, contendo compostos que podem plastificar e comprometer a integridade dos materiais (MEINEMA et al., 2005). No entanto, o principal desafio é fabricar membranas inorgânicas com peles finas em módulos com grande área específica a um custo razoável, evitando a formação de fissuras que comprometeriam a eficiência de separação (XOMERITAKIS et al., 2009).

### 2.3.3 Comparação entre membranas poliméricas e inorgânicas

As membranas poliméricas possuem os benefícios de custo operacional e energético eficazes, além de serem simples e versáteis; também se provou ser uma alternativa ao processo de absorção por amina. Infelizmente, superar o balanço entre permeabilidade e seletividade demonstrados no diagrama de Robeson tem se mostrado um desafio no desenvolvimento de membranas poliméricas para esta separação (BASU; CANO-ODENA; VANKELECOM, 2011). Isso significa que as membranas poliméricas usadas em separações de gases industriais

comumente apresentam uma relação de compromisso quando se analisa a relação entre permeabilidade e seletividade, onde as membranas mais permeáveis são menos seletivas e vice-versa (NIK; CHEN; KALIAGUINE, 2011). Um enorme esforço foi feito para criar materiais de membrana que pudessem exceder as curvas de balanço sugeridas por Robeson (LI et al., 2021), conforme indicado na Figura 7. A eficiência das membranas poliméricas também diminui com o tempo devido à compactação, incrustação, instabilidade térmica e degradação química (PANDEY; CHAUHAN, 2001). Além disso, as membranas poliméricas também são menos estáveis para separação de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  em altas temperaturas e altas pressões de  $\text{CO}_2$  (HIMENO et al., 2007).

Figura 7 - Representação esquemática do balanço entre permeabilidade e seletividade com os limites superiores de Robeson de 1991 e 2008 (ROBESON, 1991, 2008) mostrados. (\* distância ou posição em relação ao limite superior pode variar dependendo do problema de separação; Membranas de matriz mista (MMMs) serão discutidas mais a frente).



Fonte: Adaptado de DECHNIK et al., 2017.

As membranas inorgânicas têm vantagens sobre as membranas poliméricas por sua maior estabilidade térmica, resistência química e longa vida útil (AKBARNEZHAD, 2010), assim como, estruturas de poros bem definidas em comparação com as membranas poliméricas orgânicas (ISMAIL et al., 2011). As aplicações em grande escala de membranas inorgânicas

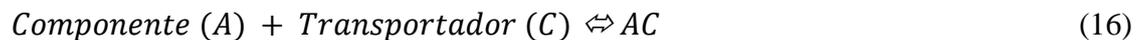
são limitadas devido aos elevados custos de fabricação (BASU; CANO-ODENA; VANKELECOM, 2011).

#### 2.3.4 Membranas de transporte facilitado

O transporte de gás através das membranas poliméricas geralmente segue o mecanismo de sorção-difusão. Em tais membranas, as moléculas de gás primeiro se dissolvem na interface das membranas no lado da alimentação, e então se difundem através da membrana para o lado do permeado. A principal deficiência dessas membranas é o balanço entre permeabilidade e seletividade. No entanto, o mecanismo de transporte presente dentro das membranas de transporte facilitado (TF) traz mudanças que altera o balanço (TONG; HO, 2017).

Essas membranas de TF são muito promissoras para separação de CO<sub>2</sub> (TONG; HO, 2017), pois possuem alta seletividade e permeabilidade em comparação com as membranas convencionais, especialmente em baixas pressões de alimentação, o que as torna muito adequadas para gases de combustão fornecidos à pressão atmosférica (RAFIQ; DENG; HÄGG, 2016).

Nas membranas de TF, o transporte de CO<sub>2</sub> é realizado pelo “transportador” que pode reagir reversivelmente com o CO<sub>2</sub>. Na interface do lado da alimentação da membrana, o CO<sub>2</sub> interage com o transportador e forma um complexo transportador-CO<sub>2</sub>, que se difunde ao longo de seu gradiente de concentração para o lado do permeado da membrana. Devido a uma pressão parcial de CO<sub>2</sub> mais baixa no lado do permeado, o CO<sub>2</sub> é liberado na corrente do permeado, enquanto o transportador é regenerado podendo interagir com outra molécula de CO<sub>2</sub> no lado da alimentação (TONG; HO, 2017). A reação genérica é mostrada pela equação (16).



O fluxo de transporte total será, portanto, a soma da difusão *fickiana* e da difusão mediada pelo transportador (RAFIQ; DENG; HÄGG, 2016). Portanto, o fluxo  $J_A$  assumirá a forma da Equação (17):

$$J_A = -\mathcal{D}_A \frac{dC_A}{dx} = D_A(C_{A,f} - C_{A,p}) + D_{AC}(C_{AC,f} - C_{AC,p}) \quad (17)$$

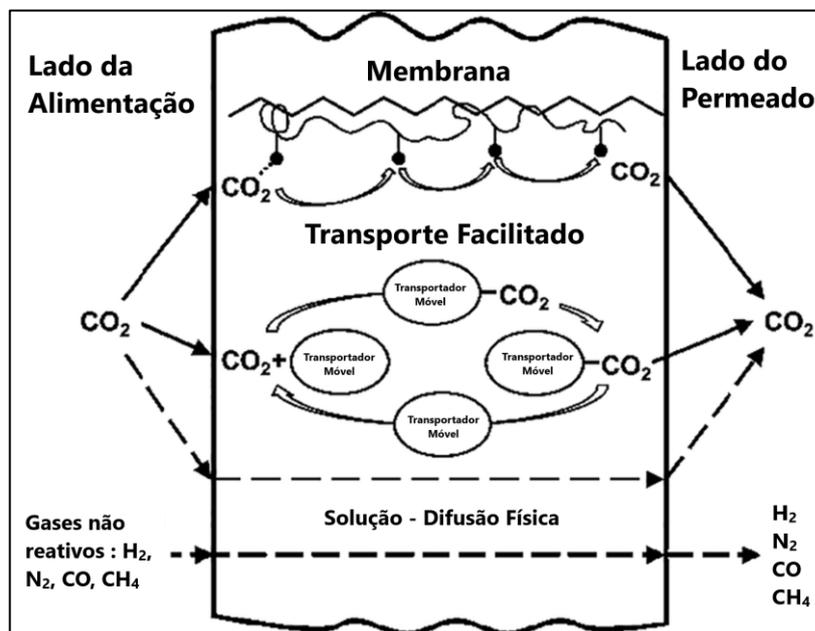
sendo  $J_A$  o fluxo do componente  $A$ ,  $C_i$  representa a concentração do componente  $A$  e seu complexo transportador-componente  $AC$  nas interfaces do lado da alimentação ( $f$ ) e o lado do

permeado ( $p$ ).  $\mathfrak{D}_A$  é o coeficiente de pseudodifusão,  $D_A$  é o coeficiente de difusão do componente  $A$  e  $D_{AC}$  representa a difusão mediada pelo transportador (RAFIQ; DENG; HÄGG, 2016).

Como resultado do termo de difusão mediado pelo transportador, as membranas de TF aumentam a permeabilidade e a seletividade para um componente particular. Os outros componentes da corrente de alimentação, não reagentes ao transportador (como o  $\text{CH}_4$ ) serão transportados apenas através da difusão *fickiana*. O transportador pode ser móvel (como nas membranas líquidas) ou fixo, por exemplo, na estrutura do polímero ou fixo a uma nanopartícula funcionalizada em membranas de matriz mista (RAFIQ; DENG; HÄGG, 2016).

Para um transportador móvel, o produto da reação do  $\text{CO}_2$ /transportador se difunde dentro da membrana. Para um agente de transporte fixo, o transporte de  $\text{CO}_2$  é governado pelo mecanismo de “salto” (CUSSLER; ARIS; BHOWN, 1989). A Figura 8 mostra os mecanismos de transporte de  $\text{CO}_2$  e gases não reativos dentro das membranas de transporte facilitado.

Figura 8 – Desenho esquemático dos mecanismos de transporte de gás em uma membrana de transporte facilitado.



Fonte: Adaptado de TONG; HO, 2017.

O agente de transporte fixo está ancorado na membrana, pois está ligado quimicamente ao polímero. Assim ele pode aumentar a estabilidade da membrana. Por outro lado, o transportador móvel pode aumentar o fluxo de  $\text{CO}_2$  devido à sua alta mobilidade em comparação com o transportador fixo. No entanto, é prudente selecionar um transportador

móvel que não tenha volatilidade, como um sal por exemplo, de modo que possa ficar dentro da membrana. Uma combinação de transportadores fixos e móveis devem fornecer boa estabilidade à membrana junto com boa facilitação no transporte de CO<sub>2</sub> (TONG; HO, 2017).

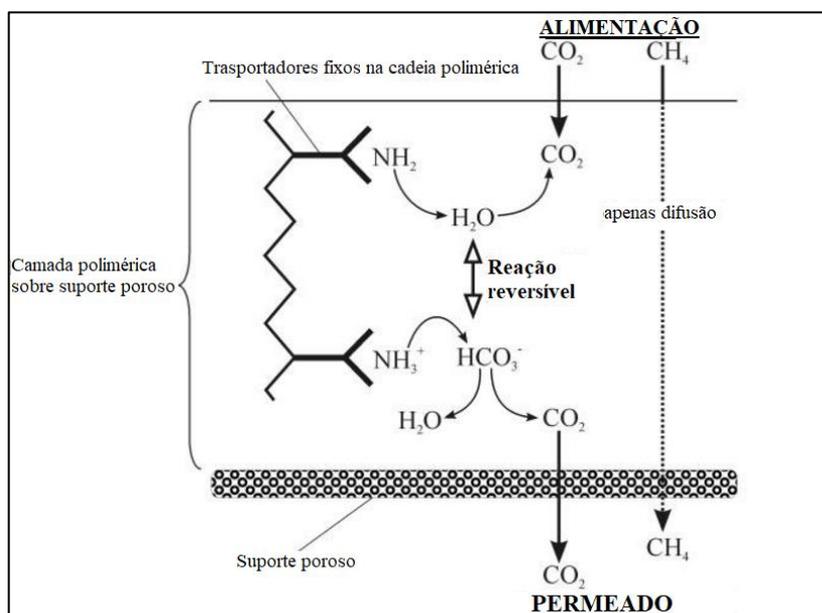
A vantagem de membranas de TF torna-se ainda mais favorável quando aplicada na captura de CO<sub>2</sub> de correntes com baixa pressão de CO<sub>2</sub>. Isso pode ser explicado em termos do fenômeno de “saturação do transportador” (HO; SIRKAR, 1992), que ocorre quando a pressão ou concentração parcial de CO<sub>2</sub> é alta de tal forma que o CO<sub>2</sub> pode reagir com todas as moléculas de transportador disponíveis na membrana. Isso satura os agentes de transporte, reduzindo as moléculas disponíveis que fariam os transportes. Qualquer aumento adicional na pressão parcial de CO<sub>2</sub> só aumentará o fluxo através do mecanismo de solução-difusão, que é mínimo em comparação com o fluxo do transporte facilitado. Este é um problema especialmente preocupante para as membranas de TF em aplicações de alta pressão. Por outro lado, quando a pressão parcial de CO<sub>2</sub> é baixa, o CO<sub>2</sub> pode apenas reagir com uma pequena porção das moléculas transportadoras disponíveis na membrana, de modo que haja mais moléculas transportadoras disponíveis na membrana para reação com o CO<sub>2</sub>, resultando em fluxos mais elevados de CO<sub>2</sub> através do transporte facilitado (TONG; HO, 2017).

A literatura mostrou que a presença de umidade na corrente de gás aumenta significativamente o transporte de CO<sub>2</sub> em membranas de transporte facilitado. Por exemplo, polímeros com grupos aminas para uso no transporte seletivo de CO<sub>2</sub> foram extensivamente estudados nos últimos anos, e as investigações mostram que essas membranas poliméricas apresentam alto desempenho em condições úmidas, comparadas ao seu uso em um estado seco (RAFIQ; DENG; HÄGG, 2016).

A Figura 9 (KIM; LI; HÄGG, 2004) mostra o mecanismo de transporte de CO<sub>2</sub> pelo transportador ligado à estrutura de polímeros aminados, facilitado pelo bicarbonato formado pela presença de H<sub>2</sub>O na interface da membrana do lado de alimentação. O CO<sub>2</sub> é liberado no lado do permeado como resultado da reação do bicarbonato com os grupos amina protonados e a Equação (18) é invertida na Equação (21)



Figura 9: Mecanismo de transporte facilitado de  $\text{CO}_2$  em membrana aminada com transportadores fixos.



Fonte: Adaptado de (KIM; LI; HÄGG, 2004).

Assim, o transporte de  $\text{CO}_2$  nas membranas de TF é intensificado pela água presente em correntes de gás úmidas e que é captada pela membrana. Isso se deve à formação de  $\text{HCO}_3^-$  na membrana, maior mobilidade dos transportadores e maior difusividade do  $\text{CO}_2$ . Assim, a capacidade de retenção de água da membrana influenciará fortemente a reação facilitadora do transporte. A água utilizada nas reações fornece um meio de transporte para os locais de reação dos transportadores e aumenta a mobilidade da cadeia polimérica. Contrariamente, a absorção de água confere um papel negativo ao dilatar e afrouxar a estrutura do polímero a ponto de romper demais o empacotamento da cadeia, aumentando a distância entre cadeias e reduzindo a capacidade seletiva por tamanho, a menos que tenha sido reticulado (RAFIQ; DENG; HÄGG, 2016). Neste último caso, as ligações entre as cadeias do polímero impedem a dilatação da estrutura do polímero.

A necessidade da presença de umidade na corrente de  $\text{CO}_2$  foi observada por outros pesquisadores que indicaram que taxas mais rápidas de difusão no transporte foram devido à formação de  $\text{HCO}_3^-$  através da membrana com agente de transporte fixo inchada pela água, que eventualmente exibe alta permeação de  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, alta seletividade (LIAO et al., 2014, 2015; WU et al., 2014).

Liao et al. (LIAO et al., 2014, 2015) adicionaram compostos tipo hidrotalcita a um polímero aminado (um polímero copolimerizado por polietilenoimina e epiclorigrina, PEIE),

para combinar o transportador fixo do polímero com os transportadores móveis dentro da hidrotalcita. O transportador móvel presente na hidrotalcita é o  $\text{CO}_3^{2-}$  e a reação reversível para o transporte de  $\text{CO}_2$  pode ser dada pela Equação (22):



E novamente a presença de umidade na corrente de gás foi um fator importante para a performance da membrana. No trabalho de Liao et al. (LIAO et al., 2015), a membrana apresentou seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de aproximadamente 25 e permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  de 40 GPU, enquanto em condições de corrente úmida, a seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  foi para 100 e a permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  foi para aproximadamente 1500 GPU.

Outros trabalhos que utilizaram hidróxidos duplos lamelares para o transporte facilitado de  $\text{CO}_2$  também relataram propriedades de separação melhores quando a corrente de gás apresentava umidade (WANG et al., 2021b; ZHANG et al., 2018).

## 2.4 Membranas de matriz mista

As membranas de matriz mista compreendem materiais inorgânicos incorporados em uma matriz de polímero. A integração desses dois materiais com seletividade e fluxo diferentes fornece a possibilidade da criação de membranas com melhores desempenhos para separação de  $\text{CO}_2$ , permitindo as combinações sinérgicas de fácil processabilidade do polímero e o desempenho superior de materiais inorgânicos (BRUNETTI et al., 2010). As membranas de matriz mista também fornecem a oportunidade de superar as deficiências individuais dos materiais inorgânicos, bem como de polímeros, e alcançar desempenhos de separação de  $\text{CO}_2$  acima do limite superior de Robeson (KENTISH; SCHOLLES; STEVENS, 2008). Apesar das vantagens da combinação entre membranas poliméricas e cargas inorgânicas, o desempenho de separação sofre de problemas causados por mau contato na interface entre o material inorgânico e o polímero que, indiretamente, faz com que gases fluam não seletivamente em torno das partículas sólidas (YANG et al., 2008), quando estas estão aglomerada e mal aderidas a matriz polimérica. Além disso, produzir essas membranas com baixo custo e a dificuldade de fabricação dos filmes sem defeitos de interface nanocarga/polímero em escala comercial permanecem como os principais desafios (BRUNETTI et al., 2010).

### 2.4.1 Nanomateriais 2D

Desde a descoberta do grafeno pelo grupo de Geim em 2004 (NOVOSELOV, 2004), tem havido um ressurgimento do interesse em vários nanomateriais 2D. Nitreto de boro hexagonal (h-BN), dichalcogeneto de metal de transição (TMD), hidróxido duplo lamelares (HDL) e nanofolhas de estrutura metal-orgânica (MOF) são materiais 2D promissores para o desenvolvimento de membranas de alto desempenho (LIU et al., 2015; PENG et al., 2014; WANG; MI, 2017; ZHANG et al., 2015).

As propriedades estruturais exclusivas dos nanomateriais 2D, como espessura de tamanho atômico, alta proporção de aspecto planar (dimensões em duas direções muito maiores que a espessura da partícula), excelente resistência mecânica e excelente estabilidade química, os tornam materiais promissores para realizar uma nova geração de membranas de separação de gás. Relatos na literatura mostram melhoras na permeabilidade e seletividade, podendo também suprimir os efeitos de plastificação (MOGHADAM; PARK, 2018).

Óxido de grafeno (GO) é uma nanofolha de carbono formada por uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si preparada pela esfoliação dos cristais em camadas de grafite oxidada. Dependendo do grau de oxidação e da quantidade de água intercalada, o espaço entre camadas das nanofolhas GO varia de 0,7 nm a 1,2 nm. Ao contrário do grafeno, as galerias intercamadas maiores do GO permitem a permeação de pequenas moléculas de gás. Kim et al. (KIM et al., 2013) relataram que membranas formadas pelo depósito de GO em um suporte de polímero poroso pela técnica de *spin coating* (procedimento usado para depositar filmes finos uniformes em suportes planos por força centrífuga, quando uma dispersão líquida do material que se deseja depositar é aplicado pelo centro do suporte enquanto este gira em alta velocidade sobre o substrato) atuaram como uma peneira molecular (COHEN; LIGHTFOOT, 2011). Esses autores descobriram que o tamanho e a forma de empilhamento do GO, a quantidade de água intercalada e a rota de fabricação afetaram fortemente o mecanismo de transporte de gás e as propriedades das membranas de GO (MOGHADAM; PARK, 2018).

Liu et al. (LIU et al., 2014) foram os primeiros a apresentar uma membrana de NiAl-CO<sub>3</sub> HDL com desempenho promissor de separação de H<sub>2</sub>. A membrana de HDL foi fabricada por revestimento por imersão vertical em suporte de alumina modificada com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na mistura de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> e NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O em água saturada com CO<sub>2</sub>. Cristalitos de HDL cresceram em suporte a 85°C após 40 h. A membrana de NiAl-CO<sub>3</sub> HDL com uma altura

de galeria de 0,31 nm teve uma permeância para o H<sub>2</sub> de  $4,5 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  e uma seletividade H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 26 a 180°C a 1 bar de pressão (MOGHADAM; PARK, 2018).

Controlar a mobilidade da cadeia de polímeros através da criação de fortes interações nanocarga-polímero é uma estratégia que foi proposta para mitigar a plastificação. A incorporação de nanopartículas na matriz do polímero geralmente aumenta a permeabilidade devido à ruptura do empacotamento da cadeia do polímero e diminui a seletividade resultante da formação de vazios seletivos na interface enchimento-polímero. Rodenas et. al. (2015) relataram uma membrana composta à base de poli-imida (PI) contendo nanofolhas do MOF CuBDC (1,4-benzenodicarboxilato de cobre) tinham destacável resistência à plastificação de CO<sub>2</sub> em altas pressões. Em particular, a seletividade de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> foi maior (30-80%) do que a da membrana PI pura e foi mantida ou mesmo aumentada sob pressurização.

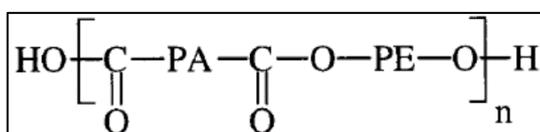
Mitigar a plastificação de membranas poliméricas é uma característica fascinante dos nanomateriais 2D que pode expandir consideravelmente sua aplicação no mercado de membranas (MOGHADAM; PARK, 2018).

## 2.5 Poli(éter-bloco-amida) (PEBA)

Okamoto et al. (OKAMOTO et al., 1995) relataram propriedades de permeação de copolímeros em blocos segmentados de poli(éter-bloco-amida) para separações de gases polares de não polares. Estes polímeros exibiram estruturas separadas por microfases consistindo em domínios de poliamida rígidos e domínios flexíveis de poliéter. A permeação de gás ocorreu principalmente através dos domínios de poliéter, enquanto os domínios de poliamida aumentaram as propriedades mecânicas. Copolímeros à base de poli(óxido de etileno) (PEO) tiveram excelentes combinações de permeabilidade de CO<sub>2</sub> [140 Barrer] e altos fatores de separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (até 70) a 25°C (OKAMOTO et al., 1995). Esses valores de seletividade ideal foram aproximadamente três vezes maiores do que aqueles observados em outros polímeros com coeficientes de permeabilidade semelhantes de CO<sub>2</sub>. Os altos valores de permeabilidade de CO<sub>2</sub> e altos valores de seletividade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foram atribuídos à alta seletividade de solubilidade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> devido à afinidade do CO<sub>2</sub> para os segmentos polares de PEO. A permeabilidade do CO<sub>2</sub> aumentou com o aumento do conteúdo de PEO, mas a seletividade mostrou-se pouco dependente do teor desse segmento na estrutura da pele seletiva (BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 2000).

Dentre os copolímeros envolvendo segmentos de PEO, aqueles em bloco à base de poli (éter amida) têm apresentado seletividade alta para gases polares ou quadrupolares em relação a gases não polares (por exemplo, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) (BLUME; PINNAU, 1990; BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 1997), tornando-os materiais promissores para a remoção de CO<sub>2</sub> de misturas com gases leves por membranas. Esses copolímeros em bloco segmentados consistem em cadeias lineares de segmentos de poliamida relativamente rígidos, intercalados com segmentos de poli éter flexíveis. Eles têm a seguinte estrutura química geral (Figura 10):

Figura 10 - Estrutura geral de um PEBA.



Fonte: Adaptado de BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 2000; LEGGE; SCHROEDER; SCHROEDER, H. E., 1987.

sendo PA um bloco "rígido" de poliamida alifática (isto é, nylon-6 [PA6], poli[imino(1-oxohexametileno)] ou nylon-12 [PA12], poli[imino (1-oxododecametileno)]), e PE um bloco de poli éter "flexível", tanto poli(óxido de etileno) (PEO) ou poli(óxido de tetrametileno) (PTMO).

### 2.5.1 PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533

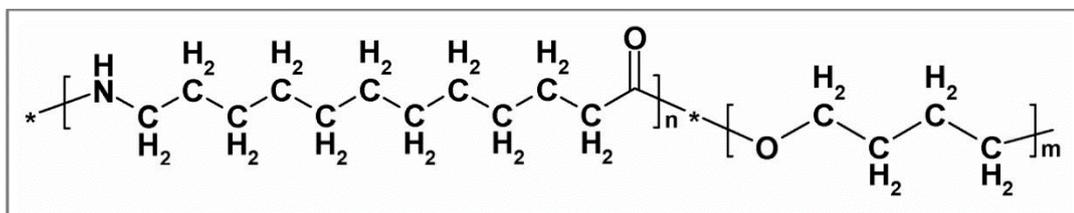
PEBAX<sup>®</sup> é o nome comercial de copolímeros em blocos, consistindo de blocos elastoméricos de poli éter (PE) e segmentos semicristalinos de poliamida (PA). Os blocos de PE, devido à sua alta mobilidade de cadeia, são permeáveis ao gás, enquanto os segmentos de PA rígidos proporcionam estabilidade mecânica (CLARIZIA et al., 2018). Há diferentes graus de PEBAX<sup>®</sup> comerciais, variando o tipo de PE e PA, assim como a razão relativa entre esses segmentos. Diferentes propriedades podem ser obtidas para diferentes graus de PEBAX<sup>®</sup> (ARMSTRONG et al., 2012; BARBI et al., 2003; YU; JO; LEE, 1997).

Bondar et al. (BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 2000) avaliaram membranas feitas de quatro graus de PEBAX<sup>®</sup>, variando composição e tipo de PE e PA nos copolímeros. Os graus de PEBAX<sup>®</sup> usados foram 2533 (80%PTMO/PA-12), 4011 (57%PEO/PA-6), 1074

(55%PEO/PA-12) e 4033 (53%PTMO/PA-12) em porcentagem decrescente de peso de PE. Seus resultados de sorção e permeação sugeriram fortes interações entre o gás polar CO<sub>2</sub> e os blocos de PE nos copolímeros. Verificou-se que a composição do PE e a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> estavam diretamente correlacionadas. A alta permeabilidade e permeselividade dos gases polares através do copolímero PEBAX<sup>®</sup> é atribuída à forte afinidade das espécies polares para o bloco PE (KIM; HA; LEE, 2001).

PEBAX<sup>®</sup> 2533 (Figura 11), com 80% em massa de PTMO e 20% em massa de PA-12, apresentou a maior permeabilidade ao CO<sub>2</sub> (ou seja, 221 Barrer, a 35°C e 10 atm.) e seletividade em relação ao N<sub>2</sub> de 23,4, o que se deve à forte afinidade entre ligações de carbonilas polares nos blocos de PE e moléculas de gás CO<sub>2</sub>. No entanto, o PEBAX<sup>®</sup> 4011, com 57% em massa de PEO e 43% em massa de PA-6, exibiu uma melhor seletividade para separação de CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>, sendo 56,4, no entanto com a menor permeabilidade entre eles, 66 Barrer, a 35°C e 10 atm. Portanto, de acordo com o balanço entre seletividade e permeabilidade ao gás para membranas poliméricas, o PEBAX<sup>®</sup> 2533 é mais permeável, enquanto o PEBAX<sup>®</sup> 4011 é mais seletivo (BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 2000).

Figura 11 - Estrutura química do PEBAX<sup>®</sup> 2533.



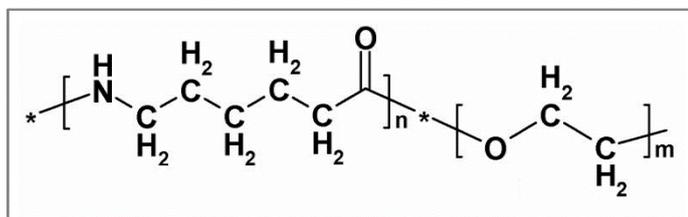
Fonte: CASADEI et al., 2020b.

Armstrong et al. (ARMSTRONG et al., 2012) também avaliaram uma série de copolímeros PEBAX<sup>®</sup> formados apenas por PTMO e PA-12, variando de 0%, em mol de PTMO, até 86%. Dentre essa série de copolímeros estudados foi relatado que o PEBAX<sup>®</sup> 2533 foi o copolímero que apresentou maior permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e também maior seletividade ao O<sub>2</sub>.

Entre os graus PEBAX<sup>®</sup> comercialmente disponíveis, PEBAX<sup>®</sup> 1657 (Figura 12), contendo 40% em peso de PA-6 e 60% em peso de PEO, assim como o PEBAX<sup>®</sup> 2533, hidrofóbico, com 80% em massa de PTMO e 20% em massa de PA-12, têm sido amplamente estudados para separação de CO<sub>2</sub> por membrana (AHMAD et al., 2019; KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021; XIE et al., 2019), mostrando resultados promissores para a separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, que é relevante para a captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustão para controle de emissões de gases de efeito estufa, para o tratamento de gás natural e de biogás.

Figura 12 - Estrutura química do PEBAX<sup>®</sup> 1657.



Fonte: Adaptado de CASADEI et al., 2020a; SELYANCHYN; ARIYOSHI; FUJIKAWA, 2018.

Diferentes métodos têm sido aplicados para melhorar a baixa seletividade de membranas à base de PEBAX<sup>®</sup>. A introdução de aditivos de baixo peso molecular e cargas sólidas para formar membranas de matriz mista (MMM's) são algumas dessas abordagens (SANAEEPUR et al., 2019). Algumas propriedades físicas dos PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas de PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533.

Propriedade	PEBAX <sup>®</sup> 1657	PEBAX <sup>®</sup> 2533	Unidade	Referência
	Valor			
Conteúdo de PE	60	80	% massa	(AZIZI et al., 2017)
Densidade	1,14	1	g/cm <sup>3</sup>	
Absorção de água a 23 °C e 24 h em água	120	1,2	% massa	
T <sub>m</sub>	204	134	°C	
T <sub>g</sub>	-56	-65	°C	
Tensão na ruptura	32	32	MPa	
Ângulo de contato com gota d'água	73	95	°	(BARZEGAR; HASSANAJILI, 2022; CLARIZIA et al., 2018)

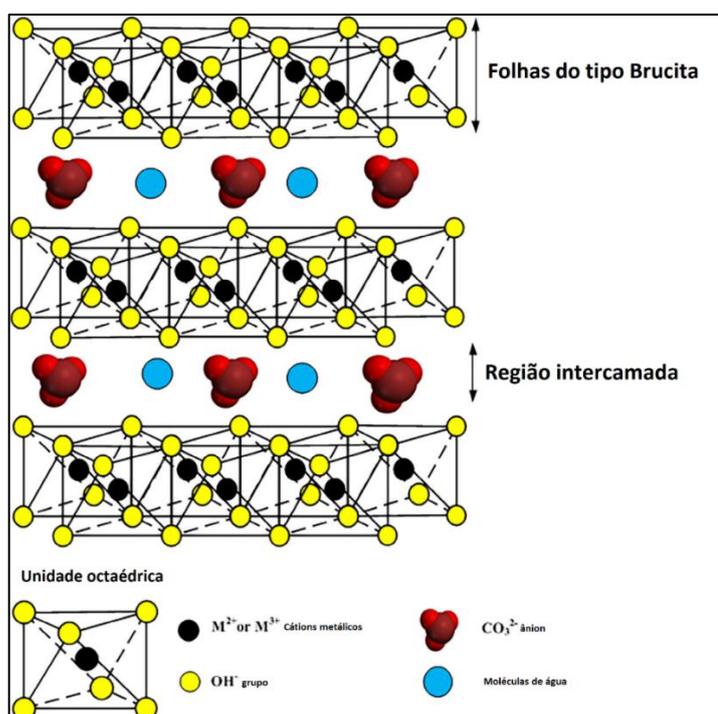
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

## 2.6 Hidróxidos duplos lamelares

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são uma classe de materiais que consistem em camadas carregadas positivamente e galerias intercamadas contendo ânions de compensação (WANG; O'HARE, 2012), formando uma estrutura igual à do mineral hidrotalcita  $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2][CO_3]_{0,125} \cdot 0,5H_2O$ .

Essas camadas possuem cátions metálicos ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ ) com raios iônicos semelhantes. Como mostrado na Figura 13, os cátions metálicos ocupam os centros dos octaedros que compartilham arestas, cujos vértices contêm íons hidróxido que se conectam para formar folhas 2D infinitas (WANG; O'HARE, 2012). Uma fórmula molecular geral de HDLs pode ser expressa como  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][A_n^-]_{x/n} \cdot mH_2O$ , onde  $M^{2+}$  representa íons metálicos divalentes (como  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ ),  $M^{3+}$  representa íons metálicos trivalentes (como  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  ou  $Mn^{3+}$ ) e  $A_n^-$  representa ânions de compensação de carga (como  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e estearato). Normalmente, o valor x é confinado entre 0,2 e 0,4 (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Figura 13 - A estrutura de um hidróxido duplo lamelar com ânions  $CO_3^{2-}$  nas intercamadas.



Fonte: Adaptado de YANG et al., 2019.

Com processos de síntese rápidos e ecológicos, combinados com altas capacidades de sorção, os compostos tipo hidrotalcita ( $[\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2][\text{CO}_3^{2-}]_{x/2}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) têm um amplo campo de aplicação (CHAILLOT; BENNICI; BRENDLÉ, 2021), como catalisadores ou suportes de catalisadores (FAN et al., 2014), adsorventes para poluentes atmosféricos e para tratamento de água (CHAILLOT; BENNICI; BRENDLÉ, 2021), aplicações na medicina (WANG et al., 2021a; ZHANG et al., 2014), nanocargas em polímeros como reforço mecânico e térmico, retardante de chamas, etc. (COSTA et al., 2006; DELPOUVE et al., 2020; PRADHAN et al., 2008; RAMARAJ; JAISANKAR, 2008). Os óxidos de Mg-Al mistos derivados de hidrotalcitas são amplamente usados em catálise heterogênea (ARHZAF et al., 2020). Uma das aplicações potenciais desses materiais inclui a adsorção de  $\text{CO}_2$ . Estudos de adsorção de  $\text{CO}_2$  em HDLs sugerem que esses materiais apresentam os atributos de um bom adsorvente, como alta seletividade e capacidade de adsorção (SHANG et al., 2019; SHARMA; TYAGI; JASRA, 2008).

Em comparação com outros materiais em camadas, os HDLs apresentam propriedades estruturais e físico-químicas exclusivas, como (1) vários cátions metálicos alternativos, permitindo que as composições químicas das camadas hospedeiras sejam controladas com precisão; (2) ânions substituíveis que contribuem para a altura ajustável da galeria e a funcionalidade da superfície; (3) o efeito de memória único que confere aos HDLs a capacidade de restauração de suas estruturas em camadas originais (GU et al., 2018; HUANG et al., 2017).

Recentemente Liu et al (LIU et al., 2020) produziram uma membrana de HDL ultrafina fabricada pela montagem de nanofolhas de HDL 2D esfoliadas em substratos porosos. Foi relatado que, a partir do efeito “respiratório” intrínseco do HDL sob o  $\text{CO}_2$  (sua capacidade em capturar e transportar o  $\text{CO}_2$  através de suas galerias), as moléculas de  $\text{CO}_2$  podem se transferir na forma de  $\text{CO}_3^{2-}$  através dos nanocanais intercamadas da membrana (LIU et al., 2020). Essa membrana exibiu seletividade  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 37 com uma permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  de 106 GPU ao tratar uma corrente de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (30:70) a  $30^\circ\text{C}$  e 2 bar.

### 2.6.1 Sínteses de HDLs

Nos últimos anos, diversos métodos, incluindo co-precipitação, síntese hidrotérmica, troca iônica e calcinação-reconstrução (YU et al., 2017) foram desenvolvidos para a preparação de HDLs com microestruturas controláveis. Entre eles, o método de coprecipitação geralmente

produz HDLs uniformes com uma ampla faixa de tamanho de partículas (10 nm - 1  $\mu$ m) (SUN et al., 2005). Em contraste, o método de hidrólise com uréia normalmente leva à formação de HDLs intercalados com carbonato com tamanho maior (micrômetros de diâmetro), cristalinidade e pureza maiores (HIBINO; OHYA, 2009). Os HDLs sintetizados convencionalmente são compostos de nanofolhas semelhantes à brucita uniformemente empilhadas com uma espessura de 0,48 nm (WANG; O'HARE, 2013).

A coprecipitação em baixa supersaturação, em pH constante, é o método mais utilizado na preparação de HDLs. As condições mais comumente utilizadas são as seguintes: pH variando de 7 a 10, temperatura de 60-380 °C, baixa concentração de reagentes e baixo fluxo das duas correntes de reagentes adicionados durante a reação de coprecipitação. A lavagem é feita com água morna, e geralmente é feito algum envelhecimento nas condições de precipitação; a temperatura de secagem não excede 120 °C. As condições de baixa supersaturação geralmente dão origem a precipitados que são mais cristalinos em relação aos obtidos nas condições de alta supersaturação. Isso ocorre porque nesta última situação a taxa de nucleação é maior do que a taxa de crescimento do cristal. Obtém-se um grande número de partículas que costumam ser de tamanho pequeno (nanômetros) (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

### 2.6.2 Compostos tipo hidrotalcita (HT) como partículas para MMM's

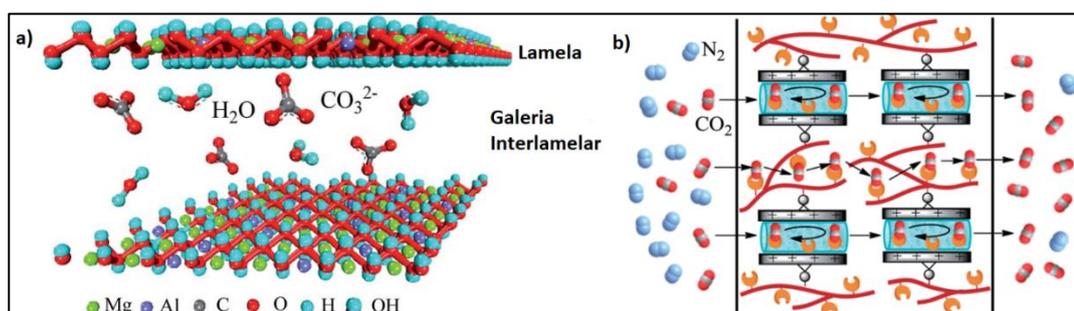
Os ânions carbonatos hidratados presentes nas galerias intercamadas da hidrotalcita podem ser usados como transportadores para facilitar o transporte de CO<sub>2</sub> (WARD; ROBB, 1967), assim, a HT pode ser usada como canais de transporte facilitado de CO<sub>2</sub> e ser incorporado a membranas poliméricas para um transporte mais eficaz de CO<sub>2</sub>. Os ânions carbonatos hidratados que se movem através das galerias interlamelares da HT, podem aumentar a velocidade do transporte facilitado de CO<sub>2</sub> (LIAO et al., 2014). Dessa forma, as galerias da HT são benéficas para o movimento rápido dos transportadores, e a força eletrostática do HT pode manter a estabilidade do transportador carbonato. O transporte facilitado de CO<sub>2</sub> nos canais pode ser descrito pela reação reversível mostrada na Equação 22.

Liao et al. (LIAO et al., 2014) produziram uma nova membrana estabelecendo canais de transporte facilitado em uma membrana com transportadores fixos. Eles combinaram um polímero aminado, que possui agentes de transporte fixos, com a hidrotalcita, usando-a como canais de transporte rápido para o CO<sub>2</sub>, como ilustrado na Figura 14. Como consequência, o

mecanismo de difusão (mecanismo físico) e o mecanismo de transporte facilitado (mecanismo químico) puderam ser intensificados sinergicamente (WANG et al., 2021b).

Nos testes de permeação em condições úmidas, esta membrana exibiu excelente desempenho de separação de CO<sub>2</sub> e boa estabilidade, apresentando a permeância ao CO<sub>2</sub> de 5693 GPU com a seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 268 na pressão de alimentação de 1,1 bar.

Figura 14 - a) Desenho esquemático do HDL utilizado por Liao et al. b) HDLs como canais de transporte facilitado em uma membrana com transportadores fixos.



Fonte: LIAO et al., 2014.

De acordo com a fórmula geral dos HDL,  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A_n^-]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , a razão molar entre os metais  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  determinam a quantidade de ânions de compensação. Dito isto, teoricamente, a quantidade de água de hidratação tende a diminuir à medida que a quantidade do ânion de compensação aumenta, já que as moléculas de água ocupam os sítios não ocupados pelos ânions (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Além disso, uma mudança na razão  $M^{2+}/M^{3+}$  altera a força eletrostática exercida pelas lamelas sobre a camada interlamelar. Ao se aumentar a razão de  $M^{3+}$  também se aumenta a força eletrostática. Essa força influencia na estabilidade térmica dos HDL, associada à saída de água de hidratação e dos ânions de compensação (ARHZAF et al., 2020; LIN et al., 2005).

Dessa forma, como os ânions e a água são fatores de importância para o transporte facilitado do CO<sub>2</sub>, um estudo avaliando o efeito da razão Mg/Al parece ser pertinente, a fim de buscar uma razão ótima para o transporte facilitado.

Nessa perspectiva, desenvolver novas membranas a partir de PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 com HDLs mostra-se uma proposta de pesquisa interessante visando obter membranas com alta permeabilidade e seletividade. Ademais, variar as razões entre os metais no HDL levará a um melhor entendimento sobre a influência da quantidade de ânion e água no transporte de CO<sub>2</sub> e com isso encontrar a melhor composição do material para sua aplicação em separação de gases.

### 3. MATERIAIS E METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 foram fornecidos pela Arkema (Brasil). Os gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com pureza de 99,99% foram adquiridos da Linde do Brasil.

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (98% de pureza) foi adquirido da SYNTH, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (98% de pureza) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,5% de pureza) foram adquiridos da ISOFAR, NaOH (99% de pureza) e o isopropanol (99,5% de pureza) foram adquiridos da VETEC e o n-butanol (99,4% de pureza) foi adquirido da SYNTH. Todos os materiais foram aplicados sem purificação adicional e água deionizada foi utilizada em todos os experimentos de sínteses dos HDLs.

#### 3.2 Síntese dos compostos tipo hidrotalcita

Os materiais tipo hidrotalcita foram sintetizadas pelo método de co-precipitação a pH constante, como descrito por Cavani e colaboradores (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991), usando as razões molares de Mg:Al iguais a 2:1, 3:1 e 4:1. Para a síntese desses materiais prepararam-se duas soluções aquosas de 100 mL cada, uma solução ácida contendo os sais de nitratos de magnésio e alumínio (solução A), e a outra solução básica contendo hidróxido de sódio e carbonato de sódio (solução B), ambas as soluções com os cátions e ânions na razão molar desejada. As duas soluções foram adicionadas simultaneamente a um béquer contendo 100 mL de água deionizada sob vigorosa agitação, através de uma bomba dosadora (6 ml/min). A temperatura durante a adição das soluções foi mantida a 75 °C e o pH foi controlado em 8,5. Ao final da adição, o meio reacional foi mantido a 75 °C por 2 h. Após a agitação, o béquer contendo as partículas foi deixado a temperatura ambiente, sob agitação, por 18 h (envelhecimento). O precipitado formado foi filtrado, lavado com água deionizada quente até pH neutro e seco a 100 °C por 3 h. Na Tabela 3, são apresentadas as quantidades molares dos reagentes utilizadas na síntese dos HDLs. Os HDLs sintetizados foram identificados como HT seguido do valor de  $x = Al/(Al + Mg)$ . Os HDLs foram nomeados como HT-0,33, HT-0,25 e HT-0,20.

Tabela 3 - Relação molar teórica (x) e quantidade em mol dos reagentes usados na síntese para as diferentes razões molares de Mg:Al.

$x^a$	Quantidade dos reagentes usados nas sínteses (mol)					Identificação do HDL
	Mg:Al	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
<b>0,33</b>	2:1	0,0290	0,0590	0,176	0,0145	HT-0,33
<b>0,25</b>	3:1	0,0220	0,0660	0,176	0,0110	HT-0,25
<b>0,20</b>	4:1	0,0176	0,0704	0,176	0,0088	HT-0,20

$$x^a = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

### 3.3 Fabricação das membranas de matriz mista

A metodologia para o preparo dos filmes foi adaptada de fontes da literatura que trabalharam com PEBAX<sup>®</sup> na produção de membranas (BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 1999; CLARIZIA et al., 2018; EHSANI; PAKIZEH, 2016; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018; NAFISI; HÄGG, 2014; RAHMAN et al., 2013).

Para as fabricações das membranas de matriz mistas (MMMs) primeiro foi feita uma solução de PEBAX<sup>®</sup> 10% em peso (p/p) dissolvendo 2 gramas do polímero em solvente apropriado: etanol/água (70/30 p/p) para o PEBAX<sup>®</sup> 1657 e isopropanol/n-butanol (50/50 p/p) para o PEBAX<sup>®</sup> 2533, com agitação e aquecimento sob refluxo, para evitar perda de solvente, por 3 h a 80 °C para ambos. Em seguida, o aquecimento foi desligado e a agitação foi mantida por 20 h. As membranas de polímero puro foram fabricadas dissolvendo o polímero, nos respectivos solventes, até a concentração de 5% p/p.

Para melhor dispersão dos HDLs no polímero, primeiramente foi feito um tratamento ultrassônico nas partículas antes de adicionar o polímero na solução de HDL. A porcentagem indicada de HDL é em relação a razão mássica de polímero. Foram preparados MMMs contendo 2% (0,04 gramas de HDL) e 5% (0,10 gramas de HDL) dos HDL sintetizados. Os filmes foram nomeados pela seguinte ordem: grau de PEBAX<sup>®</sup> (1657 ou 2533); seguido pelo valor de  $x$  dos HDLs sintetizado (0,20, 0,25 ou 0,33); e por último a % adicionada de HDL na matriz (2% ou 5%). Por exemplo, o filme “1657 0,33 5%” foi fabricado utilizando 2g do PEBAX<sup>®</sup> 1657 e 0,10 gramas do HDL com  $x = 0,33$ . A Tabela 4 contém a nomenclatura e o valores mássicos de polímero e HDL utilizados para as MMMs. Os filmes puros para o

PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533 foram identificados somente por “1657 puro” e “2533 puro”, respectivamente.

Tabela 4 – Nomenclatura para as MMMs fabricadas.

Polímero	HDL	Concentração	Identificação da MMM
<b>PEBAX® 1657</b> <b>(2 gramas)</b>	HT-0,20	2% (0,04 gramas)	1657 0,20 2%
	HT-0,25		1657 0,25 2%
	HT-0,33		1657 0,33 2%
	HT-0,20	5% (0,10 gramas)	1657 0,20 5%
	HT-0,25		1657 0,25 5%
	HT-0,33		1657 0,33 5%
<b>PEBAX® 2355</b> <b>(2 gramas)</b>	HT-0,20	2% (0,04 gramas)	2533 0,20 2%
	HT-0,25		2533 0,25 2%
	HT-0,33		2533 0,33 2%
	HT-0,20	5% (0,10 gramas)	2533 0,20 5%
	HT-0,25		2533 0,25 5%
	HT-0,33		2533 0,33 5%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

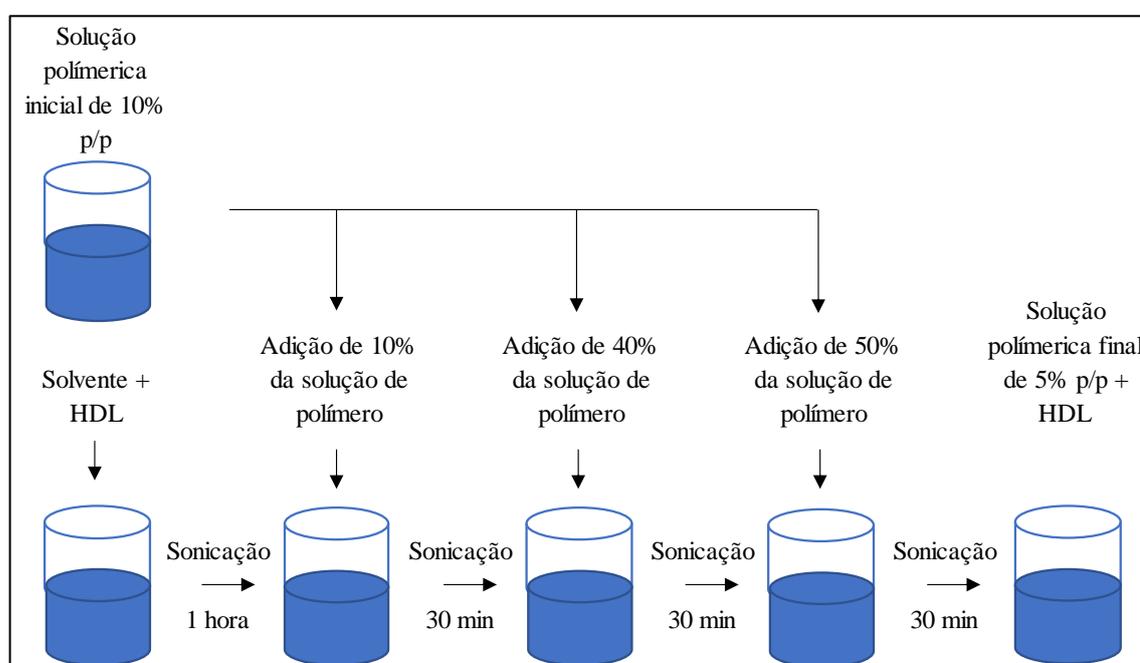
Desta forma, primeiramente a quantidade adequada de HDL, para o preparo das MMMs, foi tratada por 1 hora em ponteira ultrassônica (COLE-PARMER, modelo CPX750, P = 750 W, Frequência = 20 kHz e Amplitude = 35%) em um volume de solvente adequado para que quando adicionado à solução do polímero 10% p/p, a solução final obtida fosse de 5% p/p.

Em seguida, sob a solução de HDL dispersos, foi adicionado 10% do volume de solução polimérica preparada anteriormente. Assim, há um primeiro contato entre HDL e polímero, de forma que, a baixa viscosidade da solução e baixa concentração de polímero promovessem uma melhor interação entre HDL e polímero, reduzindo os riscos de aglomerações e defeitos interfaciais. Este método, consistindo de adições parciais do polímero, também é conhecido na literatura como “método *priming*” (LIN et al., 2018; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018; SUTRISNA; SAVITRI, 2020). A solução foi novamente tratada pelo ultrassom (30min e Amplitude = 35%). Em seguida mais 40% do volume da solução polimérica foi adicionado sob tratamento ultrassônico (30min e Amplitude = 50%). E por fim, os últimos 50% da solução polimérica é adicionado sob tratamento ultrassônico (30min e Amplitude = 60%). A amplitude do processador ultrassônico precisou ser ajustada de acordo com o volume

e viscosidade da solução. Por fim, a solução foi deixada sob repouso por 1 hora para eliminação de possíveis bolhas.

Em seguida, ela foi espalhada em um molde de Teflon e colocada para secar em uma estufa a 40°C. Após a evaporação do solvente por 1 dia, a estufa foi ajustada para 80 °C por mais 1 dia, para remoção de solvente residual. As membranas foram removidas do molde de Teflon e ficaram armazenadas em estufa a vácuo a 40°C antes dos testes. As espessuras de todos os filmes foram obtidas utilizando-se um micrômetro digital. A Figura 15 representa as etapas do tratamento dos HDLs e adição da solução polimérica sob sonicação para o preparo das soluções finais antes do espalhamento para secagem.

Figura 15 - Esquema das etapas para o preparo da solução final.



Fonte: Elaborado pelo o autor, 2022.

### 3.4 Caracterizações

As estruturas cristalinas foram analisadas em um difratômetro de raios X (Rigaku Miniflex). As amostras foram coletadas na faixa de  $2\theta$  de 5 ° a 70 ° a uma taxa de varredura de 0,05° s<sup>-1</sup> usando radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Para os cálculos da distância interplanar, foi utilizada a Equação 23:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (23)$$

A Equação 23 é chamada de equação de Bragg, sendo  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento,  $d$  é a distancia interplanar do cristal e  $\theta$  é o ângulo de incidência em radianos (BANDEIRA PEDRO FARIAS; DINIZ, 2011).

Para o tamanho médio dos cristalitos, a equação 22 foi usada:

$$L = 0,90 * \lambda / \beta(\theta) * \cos(\theta) \quad (24)$$

A Equação 24 é chamada de equação de Scherrer, sendo  $L$  o tamanho do cristalito,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação usada,  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg e  $\beta(\theta)$  o FWHM (largura do pico a meia altura é usada para caracterizar diferentes propriedades do material) (JENKINS; SNYDER, 1996).

O espectrômetro FTIR (Perkin-Elmer, modelo Frontier C105496) foi usado para investigar mudanças na composição química dos HDLs sob a influência da mudança na razão de metais. Ainda, investigar mudanças no ambiente químico do polímero com a introdução dos HDL nas MMM's. Os espectros foram coletados na faixa de 650 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  para os HDLs e para os filmes, ambos com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Para os HDLs, as amostras foram dispersas em pastilhas de KBr, enquanto que para os filmes foi utilizado o método de Reflectância Total Atenuada (ATR). Peça com área de 3 cm x 3 cm foram utilizados para a obtenção dos espectros das membranas.

Análises termogravimétricas foram realizadas para investigar a influência das razões de metais na estabilidade térmica dos HDLs. Ainda, análises são feitas para avaliar o efeito da incorporação de nanopartículas nos filmes. Os experimentos foram conduzidos em um equipamento TA Instruments SDT Q600, na faixa de temperatura de 50 a 750  $^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio (40  $\text{mL min}^{-1}$ ). Amostras de aproximadamente 10 mg foram usadas para todas as análises.

A Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi usada para estudar o efeito da incorporação de nanopartículas na transição térmica do PEBAX<sup>®</sup>, entre -35  $^{\circ}\text{C}$  e 300  $^{\circ}\text{C}$ . Todas as corridas de DSC foram realizadas em um DSC da Mettler Toledo sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Rampas de aquecimento e resfriamento foram realizadas, resfriando inicialmente a amostra até -35  $^{\circ}\text{C}$  e então, aquecendo-a até 300  $^{\circ}\text{C}$ . Amostras de aproximadamente 10 mg foram usadas para as análises.

Análises utilizando um Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), modelo Thermo Scientific iCAP 6300 Duo, foram realizadas para a determinação da análise química dos metais nos HDL para obter o real valor de  $x$ .

Para obter mais informações sobre a morfologia e dispersão dos HDLs, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram conduzidas considerando as superfícies planas e de fratura das membranas de PEBAX<sup>®</sup> 1657 (puro), PEBAX<sup>®</sup> 2533 (puro) e de todas as amostras compostas. As imagens de MEV/EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico marca JEOL modelo JSM-IT200. Para a observação da seção transversal, seguiu-se uma etapa de fratura criogênica das membranas com a imersão destas em nitrogênio líquido. Os materiais foram revestidos com ouro para que as superfícies se tornassem condutoras, característica fundamental para a análise de MEV.

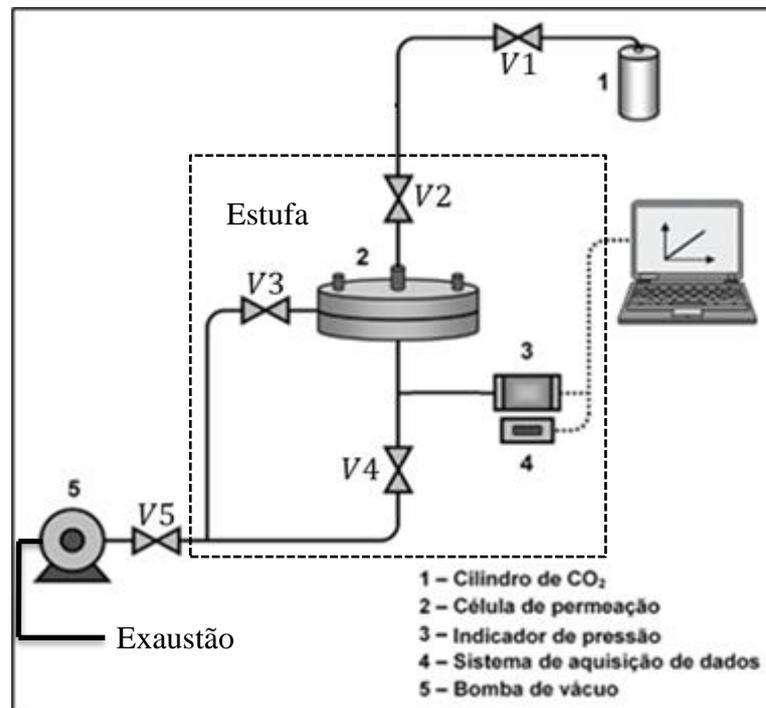
Análises mecânicas foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas das MMMs. Os testes foram conduzidos de acordo com o padrão ASTM D882-12 usando uma máquina de teste EMIC Modelo DL2000, com célula de carga de 20 kN, usando um corpo de prova de 20 mm de largura e 50 mm entre as garras. Os testes foram realizados utilizando pelo menos três espécimes de cada material com uma velocidade de deformação de 500 mm.min<sup>-1</sup>.

### 3.5 Testes de Permeação

Os testes de permeabilidade foram realizados em um sistema cujo esquema é mostrado na Figura 16, que foi projetado para realizar a medição da permeabilidade de um único gás através do método de volume constante/pressão variável (BERNARDO et al., 2012; CASADEI et al., 2020a; SANAEPPUR et al., 2019).

Inicialmente os experimentos foram conduzidos a 35 °C ( $\pm 0,1$ ) na Célula 1 (área de permeação 1,67 cm<sup>2</sup>; volume permeado 4,6 cm<sup>3</sup>), com temperatura mantida constante por meio de uma estufa Memmert modelo UF 30. Posteriormente, houve a necessidade de troca de equipamento de permeação devido a problemas técnicos. Parte dos experimentos foram conduzidos a 25 °C ( $\pm 1$ ) na Célula 2 (área de permeação 6,0 cm<sup>2</sup>; volume permeado 17,0 cm<sup>3</sup>). Em todos os experimentos, a pressão manométrica inicial no permeado foi de 0 bar, enquanto a pressão da alimentação era ajustada para as pressões manométricas de 2 e 4 bar.

Figura 16 - Esquema do aparato para medições de permeação de gás a volume constante/pressão variável.



Fonte: Adaptado de BARBOZA et al., 2014.

Primeiramente, a membrana é encaixada, apoiada em uma placa porosa de aço sinterizado e presa no centro da célula de permeação selada por dois *o-rings* (um para delimitar a área de permeação e outro para vedar o sistema do meio externo). A limpeza do sistema é feita com uma bomba a vácuo por 15 minutos, mantendo a válvula V1 do cilindro fechada e as demais abertas. Com V5 fechada, V2, V3 e V4 abertas, a pressão de alimentação é ajustada, através da válvula V1, observando o indicador de pressão. Com a pressão de alimentação ajustada, a válvula V2 é fechada e V5 é aberta e fechada rapidamente para aliviar a pressão no restante do sistema, então fecha-se V3 e V4. Quando a temperatura do sistema se encontra estabilizada, dá-se início ao teste abrindo V2. Durante os testes, a pressão do permeado foi continuamente registrada ao longo do tempo para permitir o cálculo da permeabilidade (P) através da Equação (25),

$$\text{Permeabilidade (P)} = \frac{V_p}{R.T} \cdot \frac{l}{A_m \cdot \Delta P} \cdot \frac{dP_p}{dt} \quad (25)$$

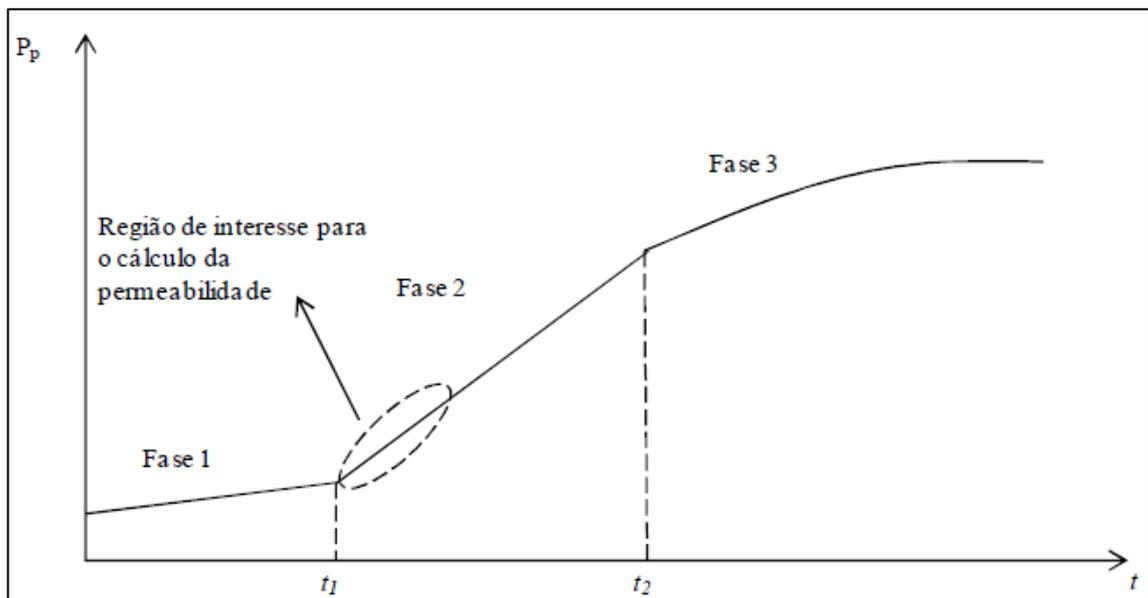
com  $\Delta P$  indicando a pressão transmembrana aplicada entre o lado da alimentação e o permeado no início do teste;  $dP_p/dt$  sendo a taxa do aumento de pressão do permeado;  $l$ , a espessura da

membrana;  $A_m$ , a área da membrana e  $V_p$ , o volume do permeado. Todos os dados de permeação foram relatados com unidades adequadas para se obter a permeabilidade em Barrer ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} (\text{cm}^3_{\text{STP}}/(\text{cmHg.s.cm}))$ ).

A variação da pressão com o tempo na câmara do permeado foi monitorada usando-se um transdutor de pressão (modelo 07356-83 – Coler Parme). 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  $P_p \times t$  passa por 3 fases (Figura 17).

Figura 17 – Fases da curva de  $P_p \times t$ .



Fonte: CAMPOS, 2013.

A 1ª fase representa o intervalo de tempo quando 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 quando  $dP_p/dt$  é maior do que na 1ª fase. Com a evolução da permeação, a diferença de pressão transmembrana  $\Delta P$  diminui até chegar a 0. Nessa 3ª fase, a curva de  $P_p \times t$  forma um patamar, onde a inclinação ( $dP_p/dt$ ) diminui tendendo a zero.

Na 2ª fase, em tempos iniciais de permeação, após o “molhamento”, considera-se o  $\Delta P$  e o fluxo de gás através do filme constantes. Assume-se que o  $\Delta P$  é igual ao inicial, quando o

teste de permeação é iniciado. Com isso, a inclinação  $dPp/dt$  pode ser usada para cálculo da permeabilidade através da Equação 25. No início da 2ª fase, o fluxo de gás 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. Com os dados experimentais coletados da 2ª fase, é ajustado uma reta onde se é obtida a inclinação  $dPp/dt$ , que é usada para o cálculo da permeabilidade. Como o sistema utilizado permite que apenas um gás seja testado em cada corrida, somente a seletividade ideal foi calculada através da razão entre a permeabilidade dos dois gases puros, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, determinadas separadamente, como indicado na Equação (26):

$$Seletividade\ ideal(\alpha_{CO_2/CH_4}) \equiv \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \right) \quad (26)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações dos materiais obtidos e das membranas fabricadas, assim como os resultados dos testes de permeação realizados.

### 4.1 Caracterização dos HDLs

Todas as amostras de hidrotalcita obtidas apresentaram um aspecto de um pó fino de cor branca (Figura 18). As técnicas utilizadas para caracterização foram DRX, FTIR e TGA.

Figura 18 – Imagem da hidrotalcita sintetizada HT-0,33.

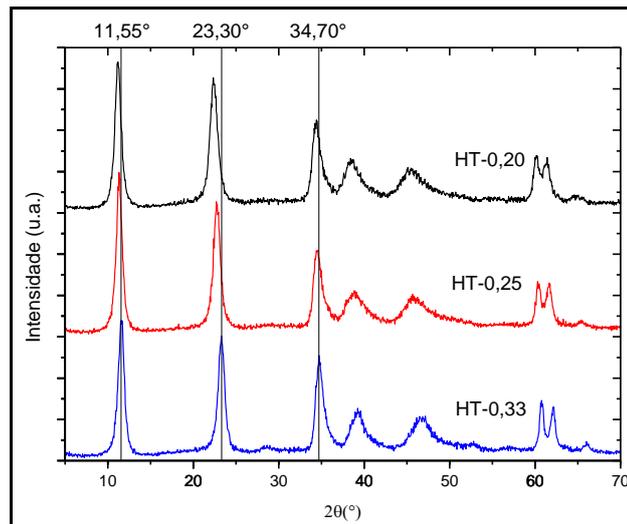


Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

#### 4.1.1 DRX

Os resultados de DRX, apresentados na Figura 19, confirmam os picos característicos de HDL nos planos (003), (006) e (009) nas regiões de  $2\theta$  de  $11^\circ$ ,  $23^\circ$  e  $34^\circ$ , respectivamente, indicativos de formação de estrutura cristalina lamelar (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Os principais dados do DRX e parâmetros estruturais dos materiais estão listados na Tabela 5. O parâmetro  $a$ , corresponde à dimensão da célula unitária (distância entre os cátions na camada do tipo brucita), calculado pela expressão  $a = 2d(110)$ , enquanto, o parâmetro  $c$  da hidrotalcita, correspondente à altura da célula unitária, foi calculado através da expressão  $c = 3d(003)$  (CANTRELL et al., 2005). O plano (110) é localizado na região  $2\theta$  de  $60^\circ$ .

Figura 19 - DRX dos HDLs com diferentes razões molares de Al / (Al + Mg).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 5 - Picos característicos de DRX e parâmetros associados dos HDLs com diferentes razões molares de Al.

Al / (Al + Mg)	0,33	0,25	0,20
$2\theta_{003}$ (°)	11,55	11,30	11,20
$d_{003}$ (Å)	7,655	7,824	7,894
$2\theta_{006}$ (°)	23,30	22,79	22,37
$d_{006}$ (Å)	3,815	3,914	3,975
$2\theta_{009}$ (°)	34,70	34,60	34,40
$d_{009}$ (Å)	2,583	2,590	2,605
$2\theta_{110}$ (°)	60,75	60,30	60,15
$d_{110}$ (Å)	1,523	1,534	1,537
<b>FWHM para (003) (°)</b>	0,827	0,762	0,852
<b>FWHM para (110) (°)</b>	0,573	0,789	1,142
<b>Parâmetro de rede <math>a</math> (Å)</b>	3,047	3,067	3,074
<b>Parâmetro de rede <math>c</math> (Å)</b>	22,966	23,473	23,681
<b>Tamanho do cristalito na direção <math>a</math> (Å)</b>	96,29	104,53	93,48
<b>Tamanho do cristalito na direção <math>c</math> (Å)</b>	138,60	100,73	69,55

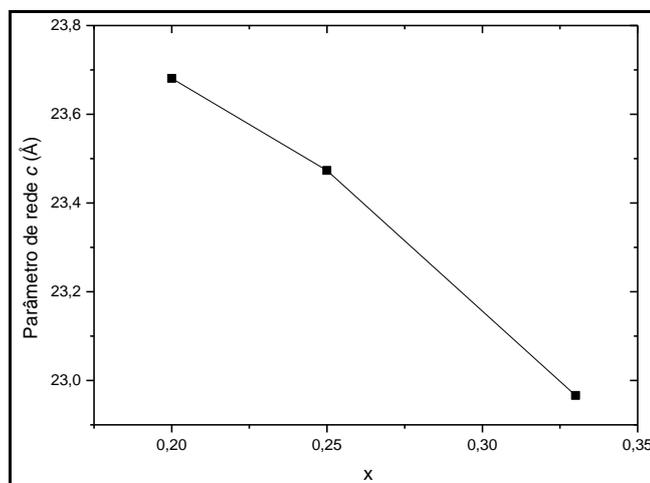
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O aumento do parâmetro  $d_{003}$  com a redução da razão de Al é consistente com a diminuição da força de atração entre lamelas carregadas positivamente e dos ânions presentes nas galerias interlamelares (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Dessa forma, a altura da galeria interlamelar aumenta à medida que o teor de Al diminui.

O parâmetro de célula unitária  $a$  é a distância média entre dois íons de metal nas camadas e  $c$  é três vezes a distância do centro de uma camada para a próxima. O valor de  $a$  ( $2d_{110}$ ) é uma função dos raios médios dos cátions metálicos, enquanto o valor de  $c$  ( $3d_{003}$ ) é uma função da carga média dos cátions metálicos, da natureza do ânion interlamelar e do teor de água (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os valores de  $c$  para os HDLs são apresentados na Figura 20 como uma função de  $x$  [ $=\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al})$ ]. Observa-se que, na faixa em que os HDLs são formados, o valor do parâmetro  $c$  diminui à medida que  $x$  aumenta. A diminuição de  $c$  é devido ao aumento da atração eletrostática entre as lamelas positivas do tipo brucita e a camada intermediária, com modificação da força de ligação OH-O (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). O parâmetro de rede  $a$  diminui com o aumento da substituição isomórfica de  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , refletindo o fato de que os raios iônicos para  $\text{Mg}^{2+}$  são maiores do que para  $\text{Al}^{3+}$  (ARHZAF et al., 2020; RAO et al., 1998).

Figura 20 – Parâmetro de rede  $c$  das células unitárias das HDLs sintetizadas plotadas por  $x$  ( $x = \text{Al} / (\text{Al} + \text{Mg})$ ).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O tamanho médio dos cristalitos nas direções  $a$  e  $c$  é estimado a partir dos valores da largura do pico a meia altura (FWHM) dos picos de difração ( $110$ ) e ( $003$ ), respectivamente, por meio da equação de Scherrer (Equação 24).

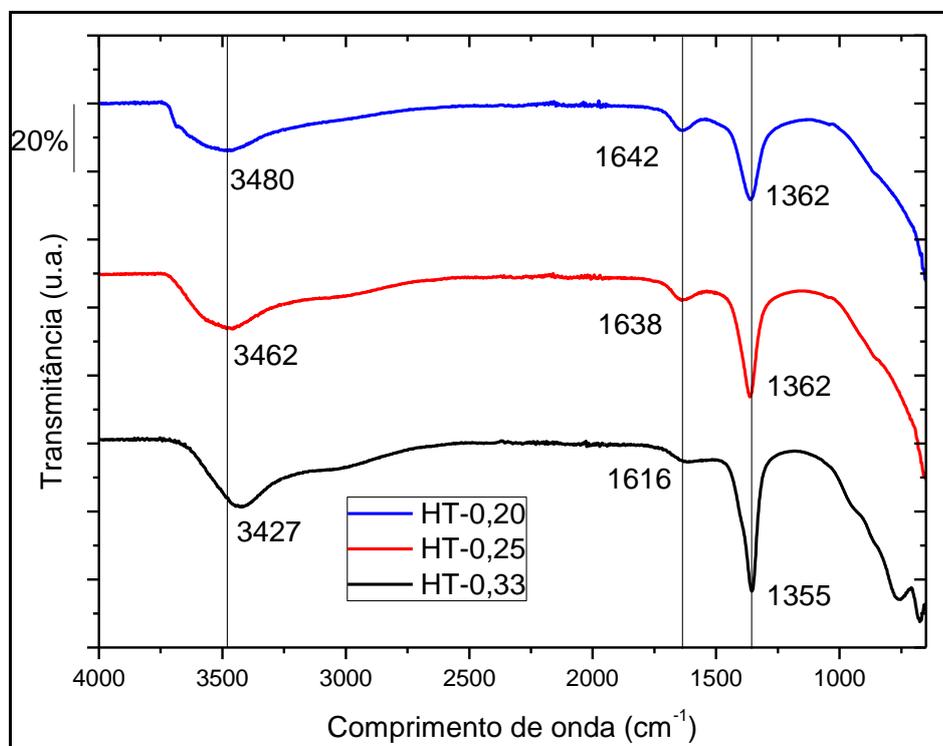
Os valores observados na Tabela 5 confirmam que o tamanho dos cristalitos das amostras estão todos em nanoescala.

#### 4.1.2 FTIR

Os espectros FTIR das amostras de HDLs são mostrados na Figura 21. A banda larga em  $3427\text{-}3480\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento dos grupos OH ligados ao Al e Mg nas camadas (LIN et al., 2005). A diminuição do valor de  $x$  da hidrotalcita resultou em um ligeiro deslocamento dessas bandas de estiramento OH em direção a frequências mais altas devido ao papel principal do modo de estiramento Mg-OH (SHARMA et al., 2007). O deslocamento para frequências mais altas mostra o enfraquecimento da interação entre o hidrogênio e outras espécies nucleofílicas presentes. A redução de Al faz diminuir a força média das interações iônicas entre os metais e as hidroxilas. O ombro em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  é devido à ligação de hidrogênio da água da camada intermediária com os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  da camada intermediária (ARHZAF et al., 2020; MIYATA, 1975). Como era esperado, a redução do teor de Al causa

uma redução nos números de ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  presente nas intercamadas, conseqüentemente, este ombro se torna mais fraco e menos evidente.

Figura 21 – Espectro FTIR dos HDL com diferentes razões molares de Al / (Al + Mg).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A vibração antissimétrica  $\nu_3$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  aparece em  $1362 \text{ cm}^{-1}$  para valores de  $x$  0,25 e 0,20 e se move para  $1355 \text{ cm}^{-1}$  para o valor de 0,33. Isto se deve ao aumento da densidade de carga das camadas, o que leva a uma interação mais forte entre as camadas e os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  (ARHZAF et al., 2020; MIYATA, 1975). Nota-se que a intensidade dessa banda é reduzida para um menor valor de  $x$ , o que condiz com a menor quantidade de ânions presentes esperados.

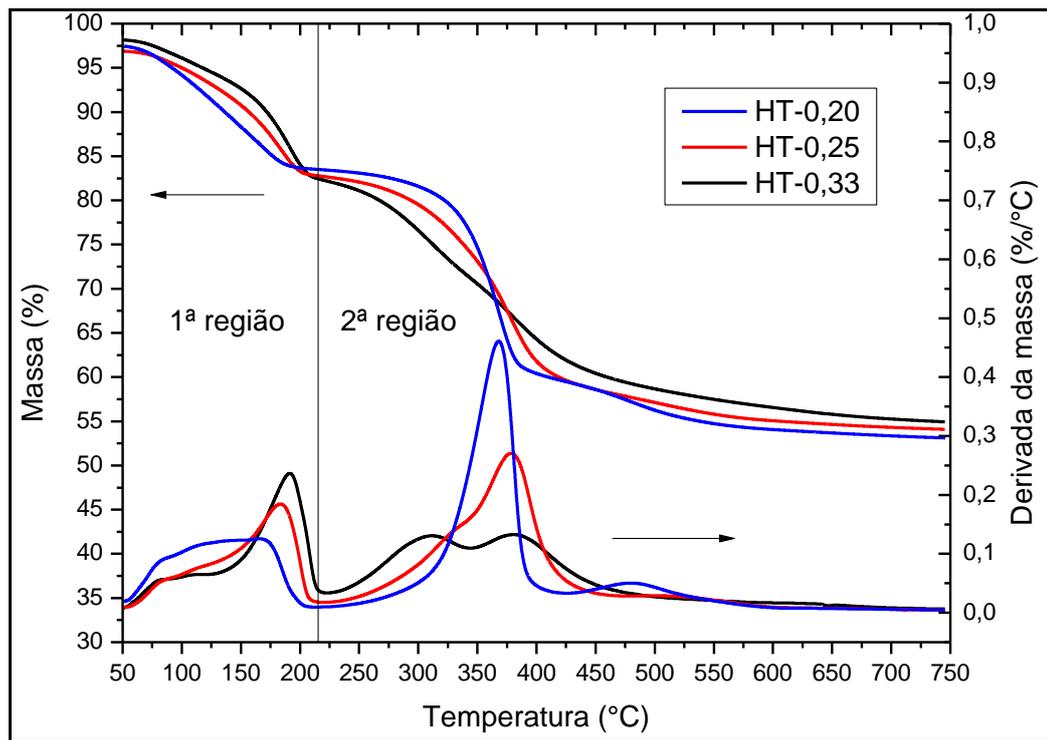
A vibração de flexão da água entre camadas é encontrada em  $1616\text{-}1642 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda torna-se mais intensa e move-se para um número de onda mais alta com a redução de  $x$ .

Tais investigações no FTIR e no DRX concordam entre si, indicando que, devido a alterações nas razões entre metais, há um aumento de água interlamelar nos HDLs com a redução da quantidade de ânions.

## 4.1.3 TGA

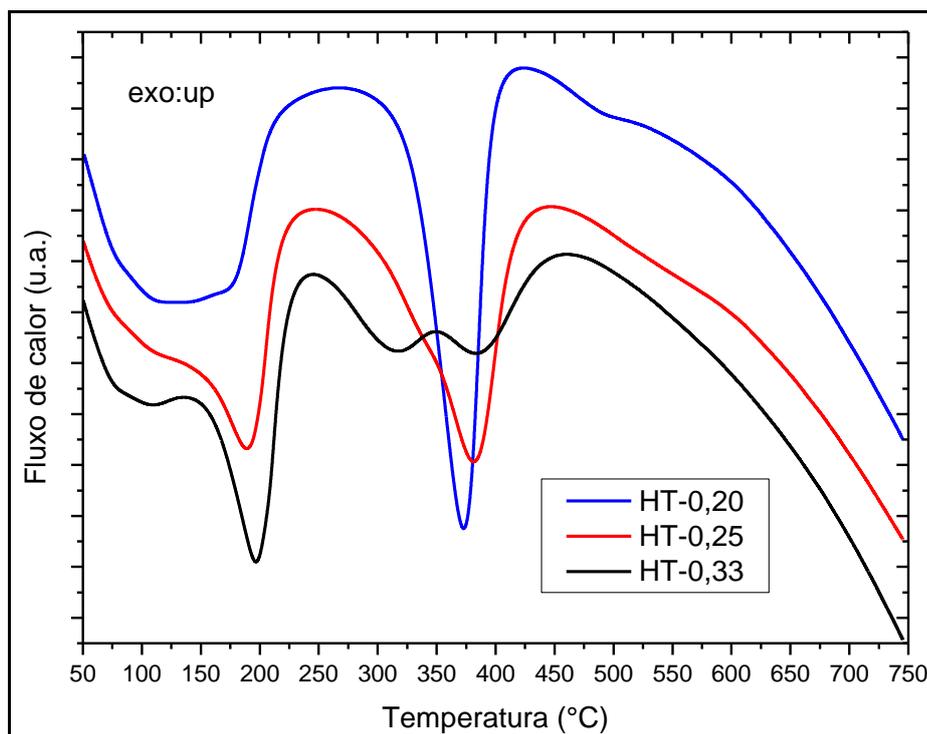
As curvas TG/DTG e DTA para os HDLs com diferentes razões molares de Mg / Al são mostradas nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

Figura 22 – TG/DTG dos HDLs com diferentes razões molares de Al / (Al + Mg).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 23 – DSC dos HDLs com diferentes razões molares de Al / (Al + Mg).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022. \*exo:up (fluxo de calor exotérmico).

A Figura 22 mostra a decomposição térmica de amostras pela análise TG-DTG na faixa de temperatura 50-750 °C. Os perfis de decomposição estão de acordo com os da literatura para compostos do tipo hidrotalcita, com uma perda de peso total na faixa de 45-47% em massa até 750°C (ARHZAF et al., 2020; LIN et al., 2005; THEISS; AYOKO; FROST, 2013). Os termogramas de todos os sólidos apresentaram duas regiões de perda de massa, correspondendo a eventos endotérmicos na análise DSC (Figura 23) como classicamente encontrado para materiais de HDL.

A primeira região, indo até 214-222 °C, corresponde a uma perda de 17-18% em massa, e está relacionada à perda de moléculas de água de hidratação localizadas nas galerias interlamelares e adsorvidas nas superfícies externas dos cristais. É visto na literatura que a perda de massa até 100 °C está relacionada a água fisissorvida, enquanto que a perda de 100 °C até o final da primeira região (aproximadamente 220 °C) é atribuída a água de hidratação (THEISS; AYOKO; FROST, 2013). Já na segunda região, que se inicia em temperaturas acima de 214-222°C, a perda de massa decorre da desidroxilação das lamelas semelhantes à brucita e decomposição dos ânions de compensação nas intercamadas (THEISS; AYOKO; FROST, 2013).

Analisando os picos de temperaturas de DTG até a primeira região de perda de massa (até 214-222 °C), é possível notar que, com a redução do teor de alumínio, os picos de perda de massa iniciam-se em temperaturas menores e apresentam-se mais largos e menos intensos. Tal efeito está relacionado à menor estabilidade térmica das HDLs com a redução do valor de  $x$ , permitindo a saída de água interlamelar em temperaturas menores. De acordo com os resultados de DRX, valores mais altos de  $x$  leva a maiores atrações entre as lamelas e a camada intermediária, isto justificaria a maior resistência da saída de água com o aumento de  $x$ . Além disso, no DSC, observa-se que nessa faixa de temperatura os eventos térmicos relacionados à saída de água adsorvida e água interlamelar se tornam menos distintos e se sobrepõem à medida que o valor de  $x$  diminui. Tal efeito dificulta a determinação de água interlamelar e água adsorvida com precisão. A quantidade de água interlamelar foi determinada pela massa perdida entre 100 °C até a temperatura final correspondente da primeira região de perda de massa, e foram utilizadas para a definição das fórmulas propostas na Tabela 6.

É relatado na literatura que a desidroxilação no alumínio ocorre ligeiramente antes da desidroxilação no magnésio (THEISS; AYOKO; FROST, 2013). É possível observar dois picos no DTG na segunda região de decomposição para o HDL de razão 0,33, enquanto que, no HDL de razão 0,25 é possível observar um ombro devido a sobreposição desses picos, devido ao menor teor de alumínio. Não é possível distinguir esses picos no HDL de razão 0,20. A mesma discussão pode ser observada no DSC. Maiores quantidades de íons  $Al^{3+}$  favorecem a desidroxilação das camadas, enquanto o processo de desidroxilação se torna mais difícil com o aumento do número de íons  $Mg^{2+}$ .

O pico de temperatura do DSC associado ao primeiro estágio de perda de massa se move para uma temperatura mais baixa com a redução da razão  $Al / (Al + Mg)$ . Isso ocorre porque a atração eletrostática das lamelas com a água na intercamada diminui e sua remoção torna-se mais fácil (LIN et al., 2005). A redução da força eletrostática com a redução do teor de Al também foi observada no DRX, com a redução da altura das galerias interlamelares devido ao aumento no teor de Al.

Tais análises térmicas estão de acordo com o esperado pela literatura e concordam bem com as análises de DRX e FTIR, mostrando os efeitos na estabilidade do material para HDLs com diferentes razões de metais.

#### 4.1.3 Análise dos metais nos HDLs (ICP-OES)

A análise química dos metais feitas por ICP-OES nos HDLs estão apresentadas na Tabela 6. Os resultados indicam que as proporções molares Mg/Al encontradas nas amostras estão um pouco menores do que as razões nominais. Isso pode indicar que as condições da síntese não levaram à precipitação dos íons alumínio e magnésio nas mesmas proporções dos reagentes utilizados. A diferença também pode estar associada aos erros experimentais da análise química. Apesar das razões de Mg/Al estarem um pouco diferentes dos valores esperados, isto não impede o estudo comparativo entre as amostras sintetizadas.

Neste trabalho, a quantidade de água interlamelar foi obtida experimentalmente a partir da subtração do peso na primeira região de perda mostrada no TGA. A partir desta estratégia associada às proporções molares dos metais, foi possível determinar a composição química dos HDLs, com a fórmula geral:  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}[CO_3]^{2-x/2} \cdot H_2O$ .

Uma fórmula teórica comumente utilizada para prever a quantidade de água interlamelar (y) a partir da razão dos metais e do ânion em HDL é:

$$y = 1 - N \frac{x}{n} \quad (25)$$

Onde:

N = número de sítios ocupados pelo ânion;

n = carga do ânion;

x =  $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ ;

para o  $(CO_3)^{2-}$  :  $y = 1 - 3 \frac{x}{2}$  (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

A fórmula teórica de água interlamelar, sugere um aumento na quantidade de água nos HDLs à medida que os ânions diminuem. Entretanto, os valores experimentais de água obtidos do TGA mostrados na Tabela 6 não indicam a mesma tendência para esses valores, ainda que a HT-0,20 possua mais água que a HT-0,25.

A quantidade de água nos HDLs sintetizados foi calculada experimentalmente a partir da perda de massa de 100 °C até a temperatura final correspondente a primeira região de perda de massa relatado no TGA de cada HDL. Como mostrado na análise térmica dos HDLs, a saída de água adsorvida e água interlamelar podem se sobrepor, dificultando a precisão dessa determinação experimental. No entanto, há evidências no FTIR de que há mais água interlamelar à medida que a razão de metais aumenta.

Tabela 6 – Composição química dos HDLs sintetizados. Fonte: o autor.

Amostra	Mg (mg/g)	Al (mg/g)	Razão Molar Mg/Al	x <sup>a</sup>	x <sup>b</sup>	Fórmula proposta <sup>c</sup>
HT-0,20	228,7 ± 1,8	75,0 ± 0,6	3,39	0,23	0,20	[Mg <sub>0,77</sub> Al <sub>0,23</sub> (OH) <sub>2</sub> ][(CO <sub>3</sub> ) <sub>0,11</sub> ·0,52H <sub>2</sub> O]
HT-0,25	210,8 ± 1,3	89,1 ± 1,0	2,63	0,28	0,25	[Mg <sub>0,72</sub> Al <sub>0,28</sub> (OH) <sub>2</sub> ][(CO <sub>3</sub> ) <sub>0,14</sub> ·0,50H <sub>2</sub> O]
HT-0,33	184,6 ± 1,3	112,0 ± 1,0	1,83	0,35	0,33	[Mg <sub>0,65</sub> Al <sub>0,35</sub> (OH) <sub>2</sub> ][(CO <sub>3</sub> ) <sub>0,18</sub> ·0,59H <sub>2</sub> O]

(a)  $x = \text{Al}^{3+} / (\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})$  experimental. (b) x teórico. (c) Fórmula obtida de (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Parâmetro y obtido experimentalmente pelo TGA.

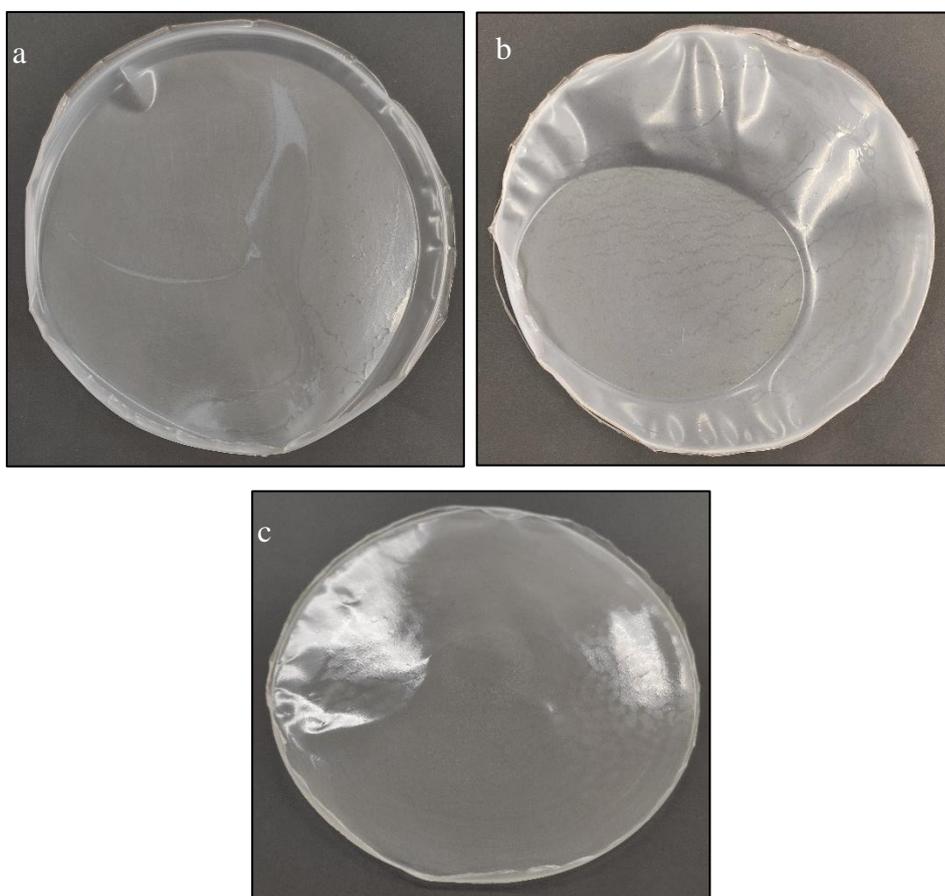
Este capítulo mostrou as caracterizações e suas interpretações para os HDLs sintetizados, que auxiliarão na análise dos resultados obtidos com as membranas de matriz mistas.

#### 4.2 Caracterização das membranas

As membranas obtidas apresentaram um aspecto semitransparente. As membranas com PEBAX<sup>®</sup> 1657 eram ligeiramente mais esbranquiçadas que o PEBAX<sup>®</sup> 2533. Os filmes preparados por este último polímero eram mais maleáveis em comparação ao PEBAX<sup>®</sup> 1657, mas todas as membranas possuíam rigidez suficiente, não havendo problemas para manuseá-las. As técnicas que foram utilizadas para caracterização das membranas são MEV, EDS, FTIR, DRX, TGA, DSC e testes mecânicos.

A Figura 24 mostra os aspectos dos filmes formados. Os filmes de fabricados com PEBAX<sup>®</sup> 2533 não apresentaram mudanças de aspecto após a adição dos HDLs. As amostras eram planas e uniformes. Os filmes fabricados pelo PEBAX<sup>®</sup> 1657, apresentou mudança no aspecto após a adição dos HDL. Ao longo da secagem, os filmes se tornavam menos planos e levantavam parcialmente do molde.

Figura 24 – Imagens das membranas 1657 0,33 2% (a), 1657 0,33 5% (b) e 2533 0,33 5% (c).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

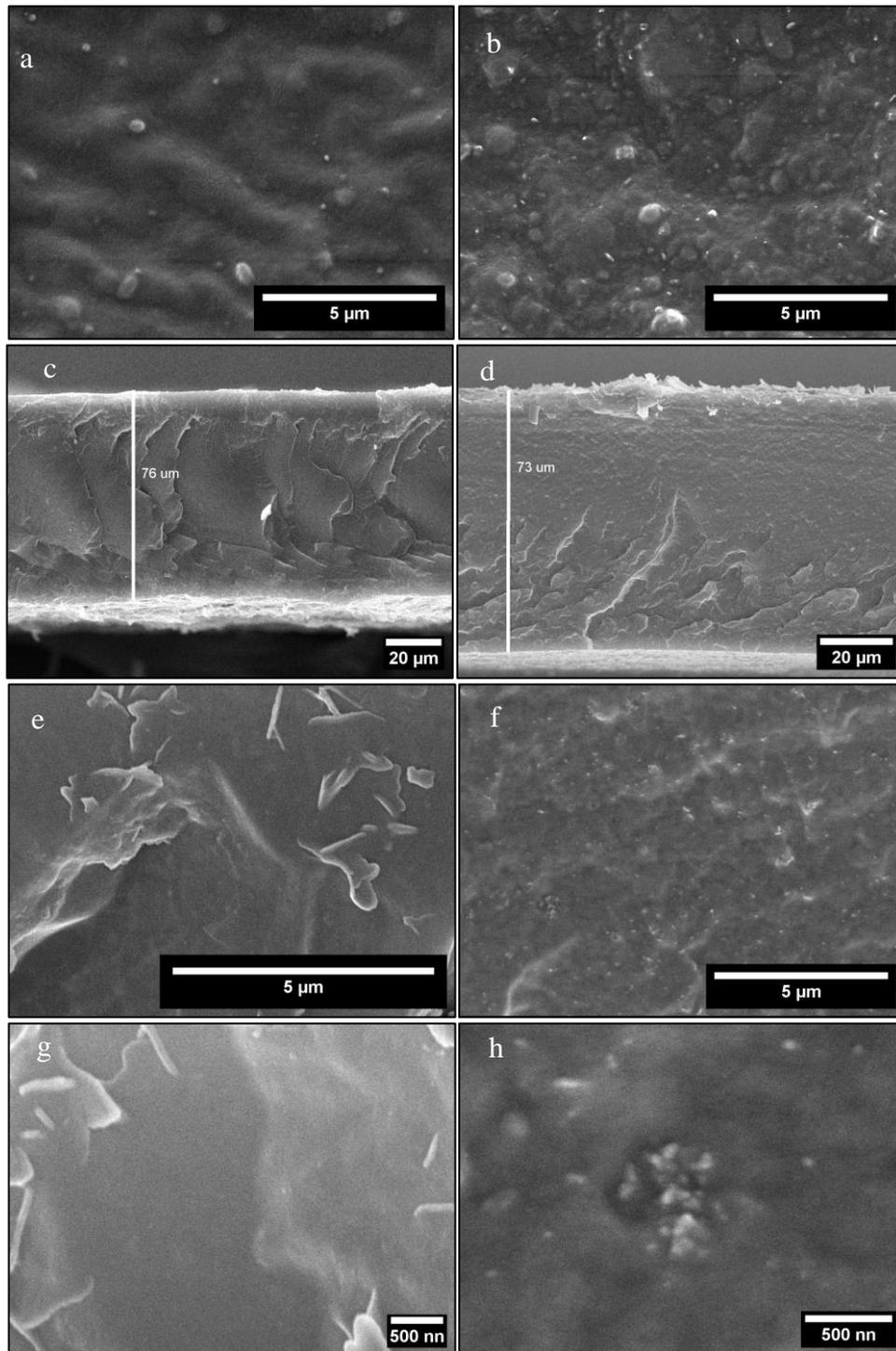
#### 4.2.1 Análise de Morfologia

Através das imagens de MEV apresentadas (Figura 25), foi possível obter informações sobre as microestruturas da membrana, que podem ser úteis para entender as propriedades do material, incluindo o comportamento de permeação. Foram feitas imagens da superfície e da seção transversal das membranas.

A dispersão do HDL dentro das MMMs foi avaliada a partir da análise da morfologia da seção transversal da membrana 1657 0,33 5% (Figuras de 25d, 25f e 25h). Houve dificuldades para quebrar as membranas congeladas com nitrogênio líquido. Devido ao seu caráter elastomérico, as membranas se deformavam mesmo em baixas temperaturas, não quebrando totalmente e sendo parcialmente rasgadas. Dessa forma, utilizou-se apenas as

membranas do PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro e 1657 0,33 5% para se obter imagens ampliadas para a análise da dispersão de HDL.

Figura 25 - Imagens MEV da superfície do PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro (a) e 1657 0,33 5% (b); da seção transversal do PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro (c), (e) e (g) e 1657 0,33 5% (d), (f) e (h) em diferentes escalas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

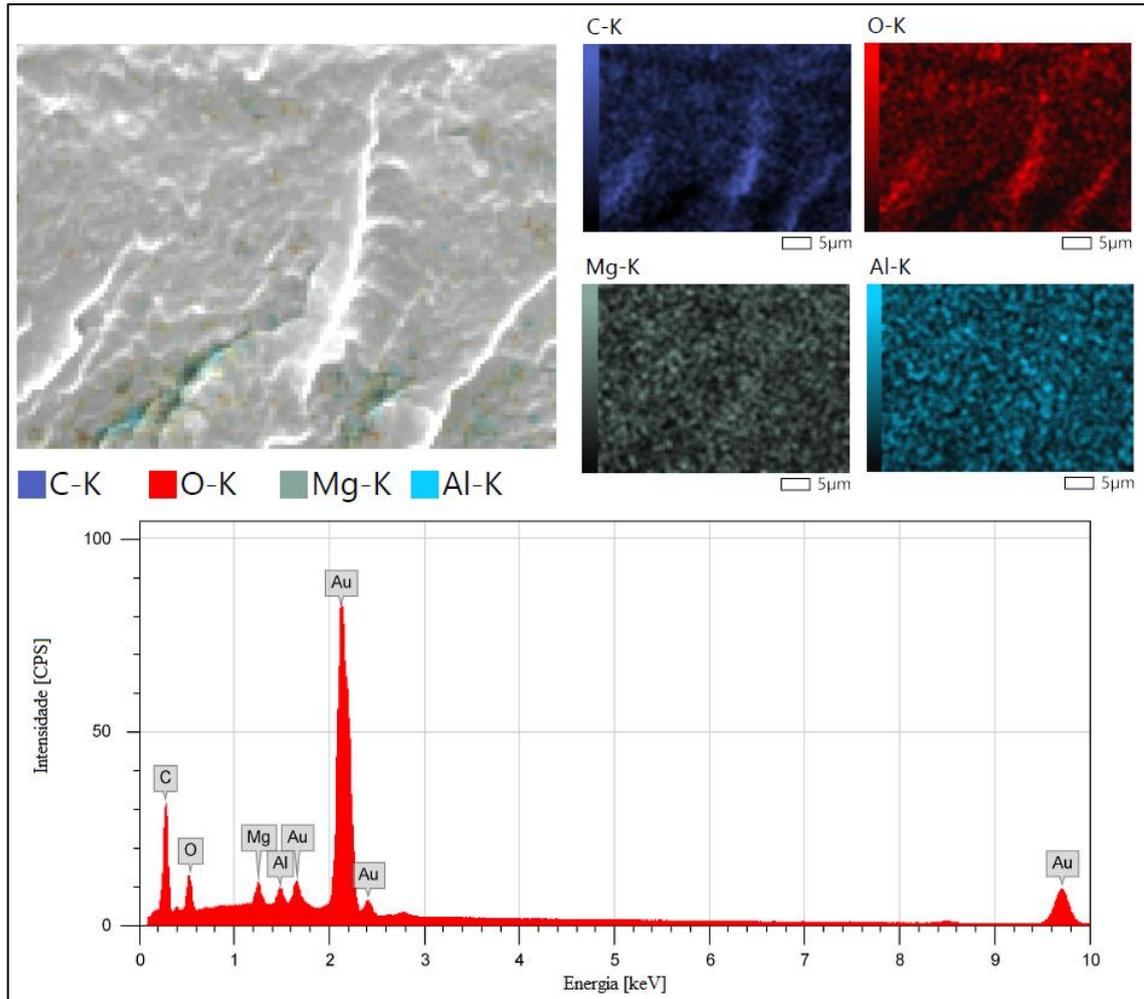
As imagens MEV das superfícies da membrana (Figuras 25a e 25b), apesar de não fornecerem a mesma quantidade de informações que as imagens de seção transversal, indicam que, em comparação com a membrana PEBAX<sup>®</sup> pura, a MMM exibe morfologia de superfície e de secção transversal menos lisa, provável reflexo da incorporação de HDL (WANG et al., 2021b).

As imagens transversais do PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro (Figura 25c) e do 1657 0,33 5% (Figura 25d) ainda foram usadas para mostrar os valores de espessura dos filmes produzidos. As espessuras das membranas fabricadas, entre 60 e 100  $\mu\text{m}$ , estão próximas de espessuras reportadas na literatura para o estudo em permeações de gases, permitindo a comparação dos dados (LI et al., 2016; LIU et al., 2017; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018; WU et al., 2014). Imagens transversais das outras membranas fabricadas foram obtidas para comprovar os valores de espessuras, e são mostradas no Anexo 1.

Para esta MMM analisada, os HDLs se apresentam, em sua maioria, uniformemente dispersos e firmemente envolvidos dentro da matriz PEBAX<sup>®</sup> sem defeitos de interface visíveis. Tais aspectos satisfatórios se devem, provavelmente, à hidroxila abundante existente nas camadas de HDL proporcionando uma boa afinidade interfacial entre a HDL e a matriz PEBAX<sup>®</sup>, reduzindo os defeitos de dispersão. No entanto, é possível notar pequenas aglomerações de partículas, como mostrado na Figura 25h. Tais aglomerações podem levar a uma queda no desempenho da membrana.

A distribuição homogênea de HDL ao longo da espessura da membrana é comprovada pelo diagrama de distribuição de magnésio e alumínio da região da secção transversal da MMM 1657 0,33 5% (Figura 26).

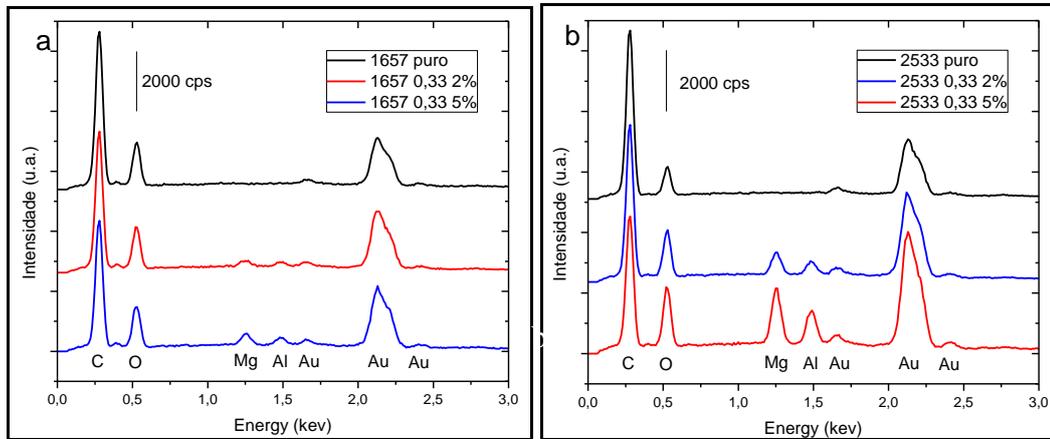
Figura 26 - Mapa EDS da secção transversal da MMM 1657 0,33 5%.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Ainda, os espectros EDS dos filmes de PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 contendo HT-0,33 foram usados para confirmar a presença das HDL nas MMMs através da identificação elementar do material. Os picos de Mg e Al na Figura 27 indicam a presença dos elementos dos HDLs nas MMMs. Fica evidente que a intensidade dos picos referentes aos metais é intensificada com o aumento de sua concentração.

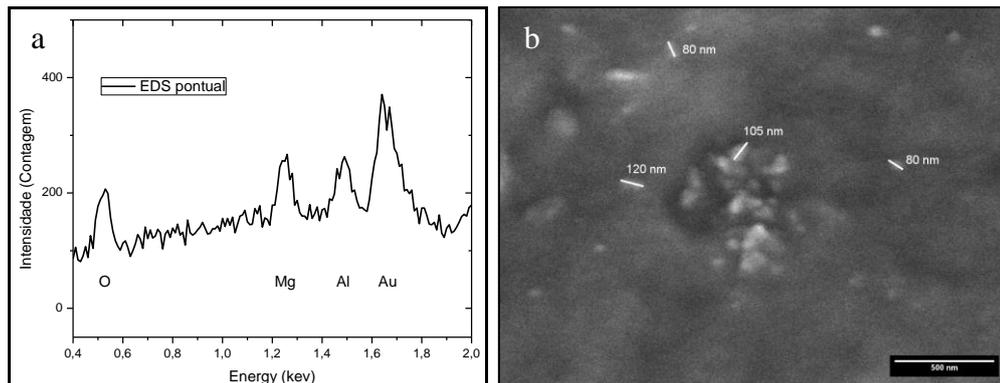
Figura 27 - Espectro EDS realizado na superfície dos polímeros puros e MMMS de PEBA<sup>X</sup>® 1657 (a) e PEBA<sup>X</sup>® 2533 (b) contendo HT-0,33.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Com o objetivo de confirmar as imagens de partículas de HDL, foram feitos EDS pontuais sobre as partículas vistas na região central da imagem MEV do 1657 0,33 5% (Figura 24h). O espectro EDS pontual (Figura 28a) confirma a identificação dos elementos Mg e Al sobre tais regiões. Isto é um forte indicativo de que podemos considerar esses pontos como partículas de HDL. Pela imagem analisada, as partículas apresentam diâmetros entre 80 e 120 nm (Figura 28b).

Figura 28 – a: Espectro EDS pontual sobre as partículas visualizadas no centro da Figura 25h de 1657 0,33 5%. b: medições de partículas na Figura 24h.



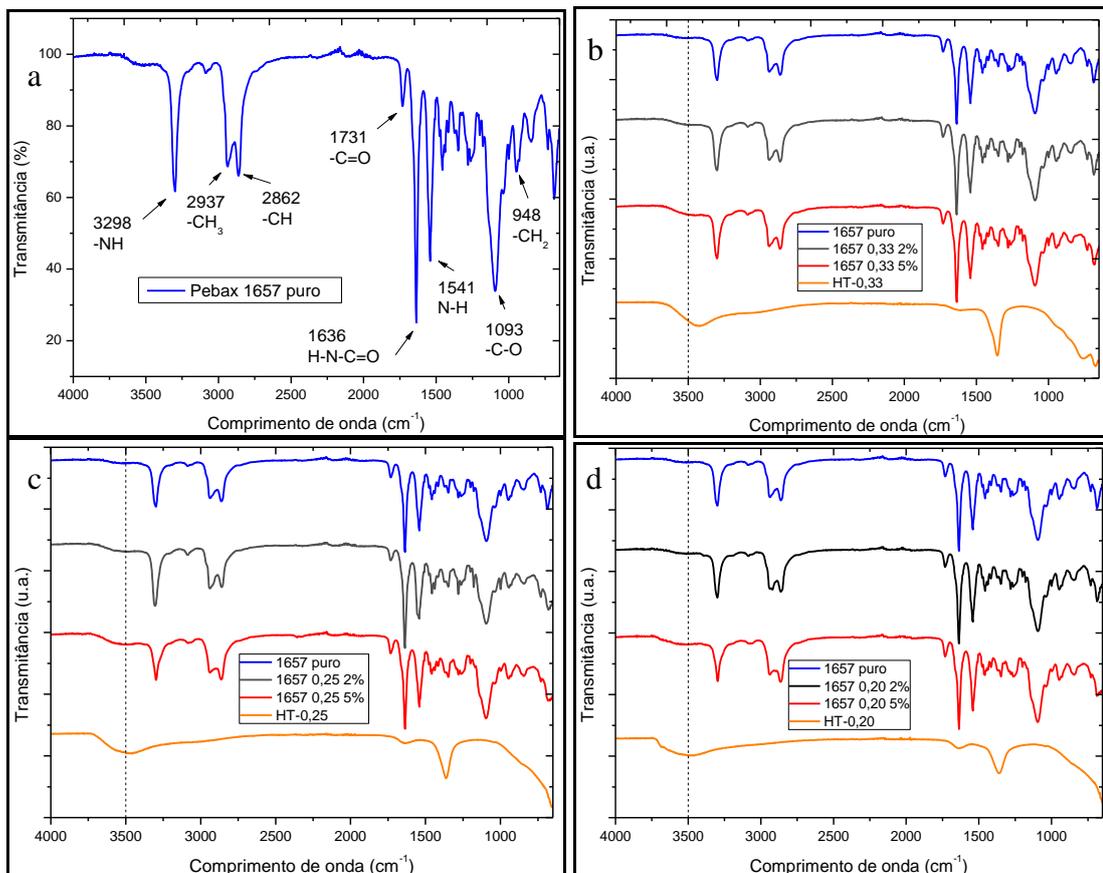
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

#### 4.2.2 FTIR

As Figuras 29 e 30 apresentam os espectros FTIR dos PEBAX<sup>®</sup> puros, das MMMs e dos HDLs para determinar possíveis interações químicas entre HDLs e PEBAX<sup>®</sup>.

Como pode ser observado no espectro de FTIR apresentado na Figura 28a, as bandas de absorção de PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro estão localizadas a 1093 cm<sup>-1</sup> (estiramento -COC-), 1541 cm<sup>-1</sup> (flexão de NH em PA6), 1636 cm<sup>-1</sup> (estiramento de -C = O em HNC = O), 1731 cm<sup>-1</sup> (estiramento de -C = O em PA6), 2862 e 2937 cm<sup>-1</sup> (flexão -CH) e 3298 cm<sup>-1</sup> (estiramento de NH em PA6), o que está de acordo com a literatura (AZIZI; HOJJATI; ZAREI, 2018; EHSANI; PAKIZEH, 2016; HAN et al., 2019; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018, 2020; SANAEPUR et al., 2019).

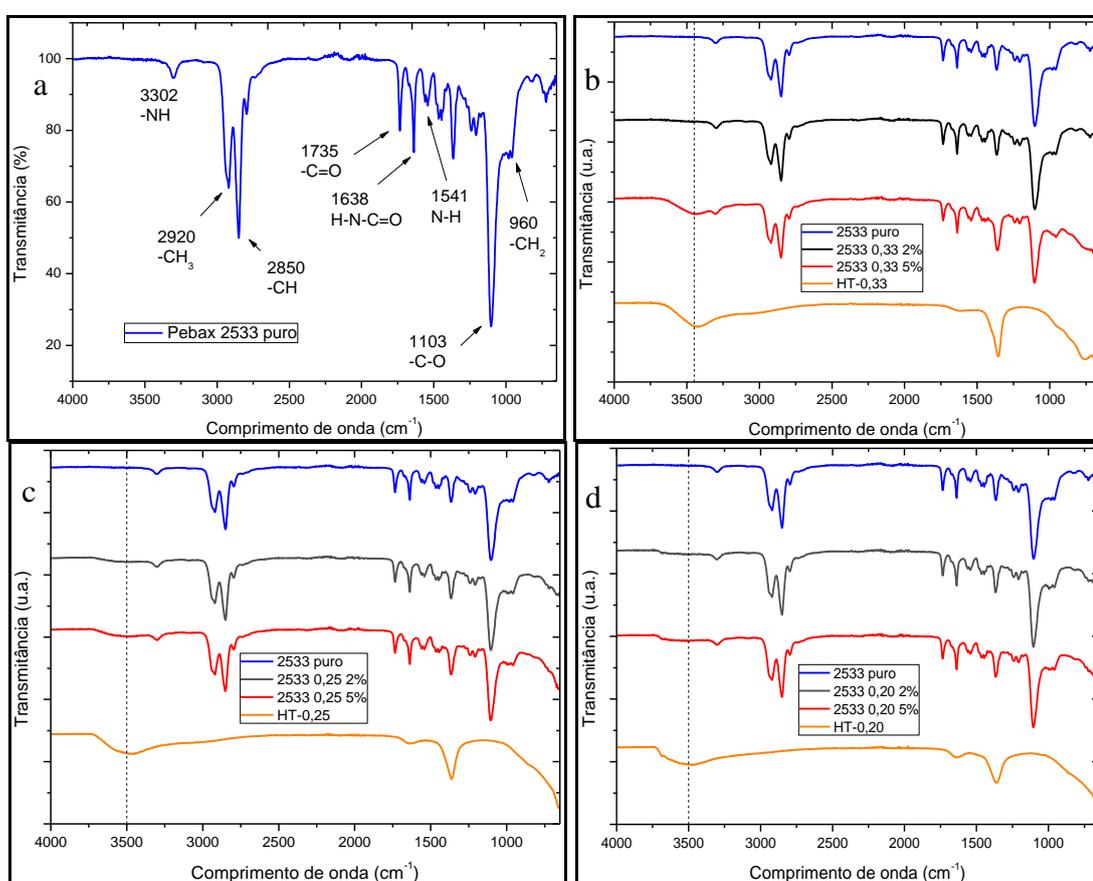
Figura 29 - Espectro FTIR do PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro (a), comparação dos espectros de PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro, MMMs, e respectivos HDLs: HT-0,33 (b), HT-0,25 (c) e HT-0,20 (d).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Como pode ser observado no espectro de FTIR apresentado na Figura 29a, as bandas de absorção de PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro estão localizadas a 1103 cm<sup>-1</sup> (estiramento -COC-), 1541 cm<sup>-1</sup> (flexão de NH em PA-6), 1638 cm<sup>-1</sup> (estiramento de -C = O em HNC = O), 1735 cm<sup>-1</sup> (estiramento de -C = O em PA-12), 2850 e 2920 cm<sup>-1</sup> (flexão -CH) e 3302 cm<sup>-1</sup> (estiramento de NH em PA-12), o que está de acordo com a literatura (AZIZI; HOJJATI; ZAREI, 2018; EHSANI; PAKIZEH, 2016; HAN et al., 2019; SANAEEPUR et al., 2019).

Figura 30 - Espectro FTIR do PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro(a), comparação dos espectros de PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro, MMMs, e respectivos HDLs: HT-0,33(b), HT-0,25(c) e HT-0,20(d).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O espectro FTIR do PEBAX<sup>®</sup> 2533, apresentado na Figura 30a, possui certa semelhança com o espectro do PEBAX<sup>®</sup> 1657, Figura 29a, pois ambos possuem os mesmos grupos funcionais. No entanto as intensidades das bandas correspondentes são diferentes, pois tratam-se de copolímeros com composições mássicas diferentes de poli éter e poli amidas distintas (ARMSTRONG et al., 2012; AZIZI et al., 2017; AZIZI; HOJJATI; ZAREI, 2018).

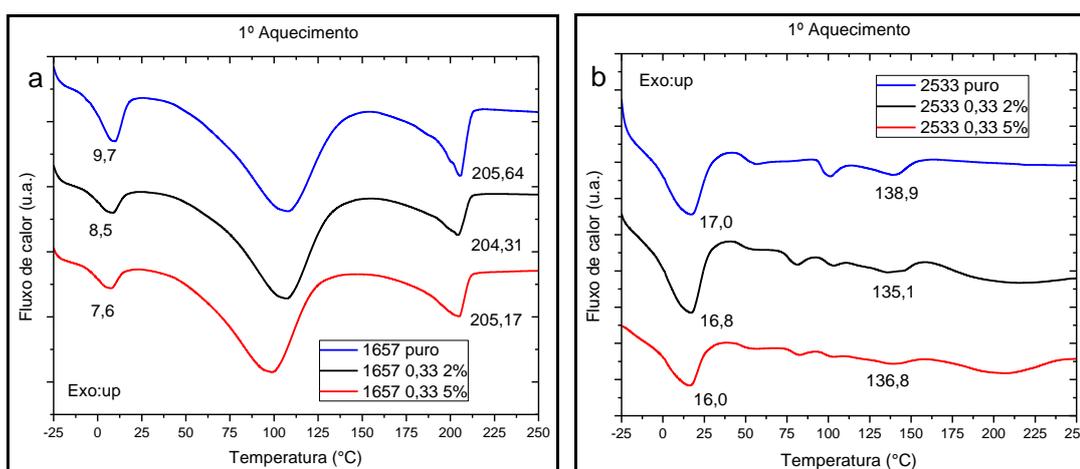
Todas as bandas características permaneceram inalteradas após a adição das partículas de HDLs. Nenhuma modificação significativa é observada nos espectros das MMMs (Figuras

29 e 30). Esta observação indica que não ocorre uma forte interação química entre os HDLs e os PEBAX<sup>®</sup>, também visto por outros autores (WANG et al., 2021b). Ainda assim, é possível notar a geração de uma banda larga em torno de 3500 cm<sup>-1</sup> aumentando de intensidade com a concentração de HDL nas MMMs, esta banda é correspondente às hidroxilas presentes nos HDLs (LIN et al., 2005).

#### 4.2.3 Análise térmica e cristalinidade

A análise térmica das membranas fornece informações valiosas sobre as modificações induzidas no polímero pela carga, bem como a estabilidade térmica do MMM sintetizado. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) correspondente aos segmentos PEO (-55°C; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018) e PTMO (-65°C; CASADEI et al., 2020a)), não foram detectadas neste teste de DSC, pois estas T<sub>g</sub>s se encontram abaixo da temperatura de operação do equipamento utilizado neste trabalho. A Figura 31 mostra os resultados de DSC para as primeiras corridas de aquecimento.

Figura 31 – Resultados DSC do 1º aquecimento do PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro e PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro e respectivos MMMs com HT-0,33(a, b).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Devido à estrutura de separação multifásica do PEBAX<sup>®</sup>, todas as MMMs apresentam dois picos endotérmicos para os pontos de fusão (T<sub>m</sub>). Para os PEBAX<sup>®</sup> puros, os picos

referentes à fusão dos domínios cristalinos de PEO e PTMO foram 9°C e 17°C, respectivamente, enquanto a fusão dos domínios cristalinos de PA-6 e PA-12 foram 206°C e 139°C, respectivamente. Os resultados estão de acordo com valores reportados na literatura (CASADEI et al., 2020a; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020; PAZANI; AROUJALIAN, 2020). Na primeira corrida de aquecimento observa-se a presença de um pico muito amplo em temperaturas intermediárias às Tms. Esta é provavelmente uma fase cristalina cineticamente menos favorável, formada durante o processo de evaporação lenta do solvente e a subsequente secagem da amostra a 80°C (BERNARDO et al., 2012). Ou ainda, este pico, com o máximo próximo a 100 °C, pode ser atribuído a eliminação de umidade (ZOPPI; SOARES, 2002).

Para estudar ainda mais os efeitos dos HDLs nos polímeros, o grau de cristalinidade ( $X$ ) dos segmentos PEO, PTMO, PA-6 e PA-12 de PEBAX<sup>®</sup> puros e MMMs foi estimado usando as seguintes equações:

$$X = \frac{\Delta Hf}{\Delta Hf^\circ} \quad (26)$$

$$X_{total} = 0,6 X_{PEO} + 0,4 X_{PA-6}, \text{ para o PEBAX}^\circledast 1657 \quad (27)$$

$$X_{total} = 0,8 X_{PTMO} + 0,2 X_{PA-12}, \text{ para o PEBAX}^\circledast 2533 \quad (28)$$

sendo  $\Delta Hf$  (J/g) é a entalpia de fusão da fase correspondente, conforme determinado a partir da área do pico de fusão, e  $\Delta Hf^\circ$  (J/g) é a entalpia de fusão quando a fase do polímero é puramente cristalina, conforme obtido da literatura (166,4 J/g e 230 J/g para PEO e PA-6, respectivamente; e 167,0 J/g e 209,3 J/g para PTMO e PA-12, respectivamente) (CASADEI et al., 2020a; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020; PAZANI; AROUJALIAN, 2020). O grau total de cristalinidade pode ser posteriormente calculado com base no fato de que PEBAX<sup>®</sup> 1657 é composto de 60% em peso de PEO e 40% em peso de PA-6, enquanto o PEBAX<sup>®</sup> 2533 é composto de 80% em peso de PTMO e 20% em peso de PA-12. A sequência de cálculos para a cristalinidade é mostrada no Anexo 3.

Conforme mostrado na Tabela 7, a cristalinidade do polímero tende a diminuir após a inclusão do HDL, o que indica uma transição para um estado mais amorfo das MMMs. De fato, com a redução do ponto de fusão do PEO, as MMMs são propensas à maior flexibilidade e, conseqüentemente, à maior mobilidade de cadeia (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020). Este fenômeno ainda sugere a fraca ou ausência da interação polímero/carga, uma vez

que, a interrupção de ligações de hidrogênio intercadeias sem gerar novas interações, dá maior mobilidade as cadeias poliméricas (PAZANI; AROUJALIAN, 2020).

Analisando as amostras 1657 0,33 2% e 1657 0,33 5%, observa-se que as Tms do PEO tendem a reduzir gradualmente com a adição de conteúdo de HDL. Isso significa que os HDLs interrompem o empacotamento ordenado da cadeia do segmento, reduzindo as interações intercadeias, causando diminuição da cristalinidade dos segmentos de PEO (PAZANI; AROUJALIAN, 2020). No entanto, a cristalinidade da PA aumenta quando o HDL é adicionado em 2% e 5% em peso, o que indica que a partícula favorece os domínios cristalinos da PA-6. Entretanto, na mesma faixa de temperatura é esperado um outro fenômeno endotérmico relativo à saída de água de hidratação presente nos HDLs. Como o FTIR não indica mudança de ambiente química para os grupos NH- e C=O, não é possível afirmar a partir desses resultados de DSC que a presença de HDL leva a um aumento da cristalinidade.

Mais discussões sobre cristalinidade serão esclarecidas a luz dos resultados de DRX.

Tabela 7 – Resultados de DSC para as diferentes membranas de PEBAX<sup>®</sup> 1657.

Membrana	Tm (°C) (PEO)	Tm (°C) (PA-6)	Integral do pico de fusão (J/g)		X <sub>PEO</sub> (%)	X <sub>PA-6</sub> (%)	X <sub>total</sub> (%)
			PEO	PA-6			
<b>PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro</b>	9,7	205,7	20,0	36,4	12,0	15,8	13,5
<b>1657 0,33 2%</b>	8,5	204,4	19,1	40,9	11,5	17,8	14,0
<b>1657 0,33 5%</b>	7,6	205,2	15,1	43,1	9,1	18,7	12,9

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Os resultados para as membranas feitas com PEBAX<sup>®</sup> 2533 e a HT-0,33 são mostrados na Tabela 8. As amostras 2533 0,33 2% e 2533 0,33 5%, possuem seus Tms de PEO reduzidos gradualmente com a adição de conteúdo da partícula. Comparando as cristalinidades dessas membranas, notamos que a 2533 HT-0,33 2% possui uma cristalinidade mais alta para o PTMO. Isto pode estar relacionado a uma dispersão melhor comparada à de 5%. Por outro lado, os resultados para a membrana com 5%, sugerem que essa quantidade é suficiente para interromper o empacotamento ordenado das cadeias do polímero e perturbar a formação de domínios cristalinos dos segmentos de PE e PA.

Tabela 8 – Resultados de DSC para as diferentes membranas de PEBAX<sup>®</sup> 2533.

Membrana	T <sub>m</sub> (°C) (PTMO)	T <sub>m</sub> (°C) (PA-12)	Integral do pico de fusão (J/g)		X <sub>PTMO</sub> (%)	X <sub>PA-12</sub> (%)	X <sub>total</sub> (%)
			PTMO	PA-12			
<b>PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro</b>	17,0	138,9	25,5	7,2	15,3	3,4	12,9
<b>2533 0,33 2%</b>	16,8	135,1	28,6	6,9	17,1	3,3	14,4
<b>2533 0,33 5%</b>	16,0	136,8	26,3	5,9	15,7	2,8	13,2

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

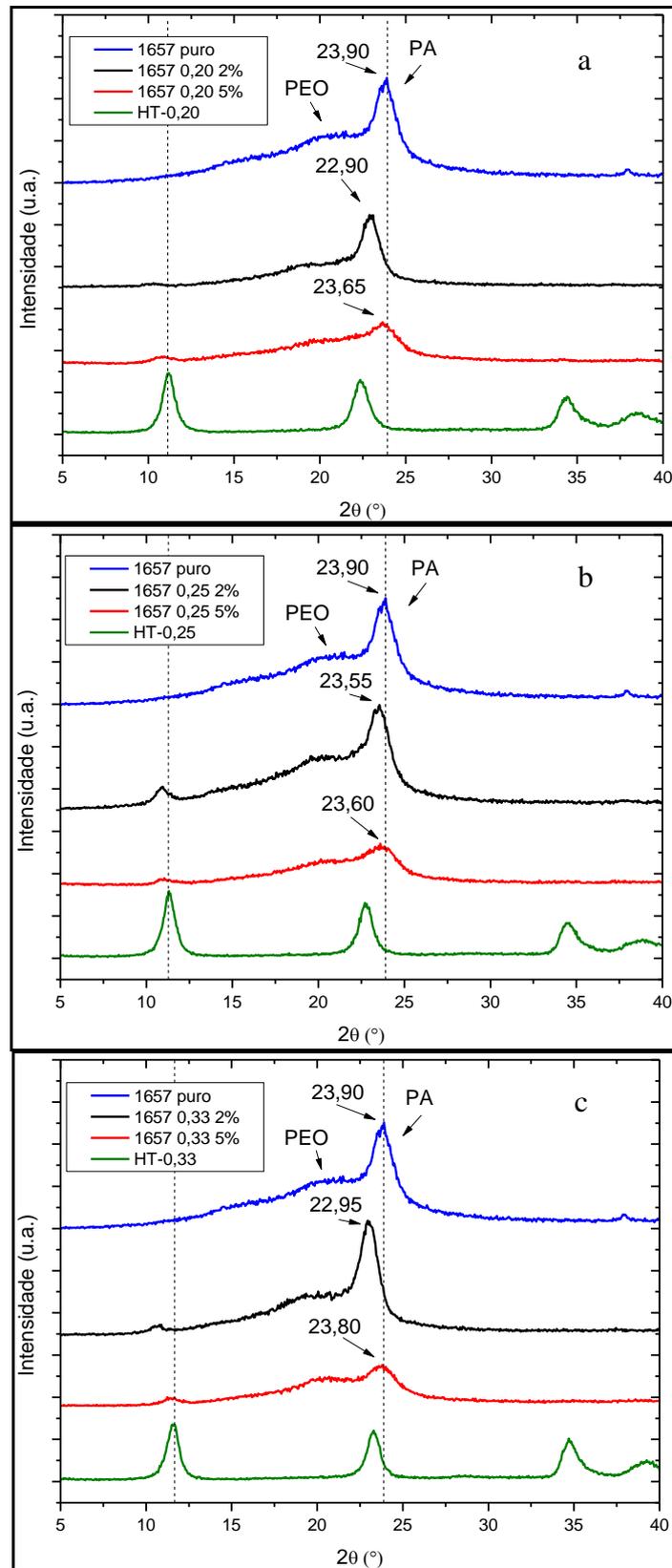
#### 4.2.4 DRX

Os resultados de DRX da membrana PEBAX<sup>®</sup> 1657 pura, MMMs e seus respectivos HDL são mostrados na Figura 32. Todas as membranas apresentaram um pico em torno de  $2\theta$  igual a  $24^\circ$ ; relativo a região cristalina dos segmentos de poliamida (LIU et al., 2017). A região amorfa do material é confirmada pelo halo amorfo em torno de  $20^\circ$  e o pico observado em  $2\theta$  igual a  $38^\circ$  refere-se ao segmento PEO (EBADI; MAGHSOUDI; BABALUO, 2021). Além disso, os picos referentes a cristalinidade do PEO não são observados no DRX, pois a análise é feita em temperatura ambiente, e os cristais de PEO se encontram fundidos, tornando a respectiva região um halo amorfo.

Para as MMMs, independente da relação Mg/Al, a introdução de 2% do HDL não alterou de forma significativa intensidade dos filmes. Nota-se ainda, a redução da intensidade desses picos quando se aumentou o teor de HDL para 5%. Este resultado indica que, nesse teor, a presença do HDL perturbou a formação de domínios cristalinos de PA-6 (ZHANG et al., 2021). A queda da intensidade dos picos dessas membranas sugere a redução da cristalinidade. Essa tendência reforça que o pequeno aumento observado no pico endotermico da PA-6, visto no DSC, deve-se a saída de água de hidratação e não da intensificação dos domínios cristalinos.

O deslocamento do pico para valores menores de  $2\theta$  em MMMs de 2%, sugerem que a presença dos HDLs reduziu a densidade de empacotamento das cadeias de PA-6. No entanto, quando carregadas com 5% essa tendência não é observada.

Figura 32 – Resultados de DRX do PEBAX® 1657 puro e MMMs com os respectivos HDLs: HT-0,20(a), HT-0,25 (b) e HT-0,33(c).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Ainda é possível notar a presença de pequenos picos nos difratogramas das MMMs próximo a  $2\theta$  igual a  $11^\circ$ , que coincide com ao primeiro pico dos HDLs. O aparecimento destes picos confirma a incorporação dos HDLs na matriz polimérica. Nota-se que, nas MMMs, esse pico sofre um deslocamento para valores menores, sugerindo uma expansão das lamelas. Isso pode ter sido ocasionado durante a fabricação das MMMs, onde o HDL pode ter admitido mais água ou outra molécula presente na solução.

O espaçamento interplanar (*d-spacing*) representa o espaçamento intersegmentar médio entre duas cadeias poliméricas (LIU et al., 2017). O *d-spacing* das membranas pode ser obtido introduzindo o ângulo de difração na intensidade máxima do pico na fórmula de Bragg (equação 23) (SANAEEPUR et al., 2019).

Para todas as MMMs, os valores de *d-spacing* aumentaram. Os valores são mostrados na Tabela 9. O aumento desse valor para as MMMs sugere que elas apresentam uma estrutura menos organizada e cadeias poliméricas menos densas do que a membrana PEBAX<sup>®</sup> pura, o que pode levar a uma redução na seletividade gasosa das membranas. Devido a esse aumento é esperado que as membranas apresentem maior permeabilidade. No entanto essas mudanças são menos pronunciadas nas membranas preparadas com 5% de HDLs.

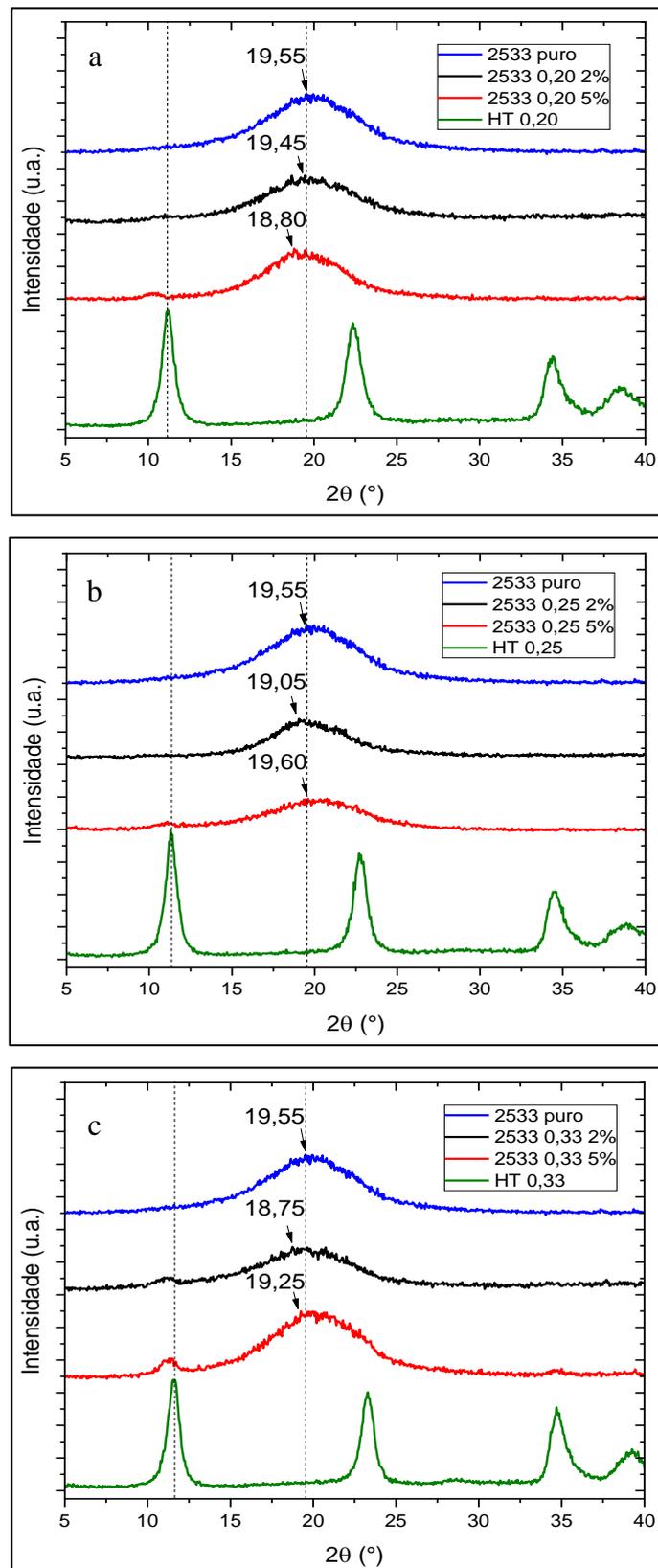
Tabela 9: Valores de  $2\theta$  e *d-spacing* para as Membranas de PEBAX<sup>®</sup> 1657.

	$2\theta$ ( $^\circ$ )	<i>d-spacing</i> (nm)
<b>1657 puro</b>	23,90	3,72
<b>1657 0,20 2%</b>	22,95	3,87
<b>1657 0,20 5%</b>	23,80	3,73
<b>1657 0,25 2%</b>	23,55	3,77
<b>1657 0,25 5%</b>	23,60	3,76
<b>1657 0,33 2%</b>	22,90	3,88
<b>1657 0,33 5%</b>	23,65	3,75

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Os resultados de DRX da membrana PEBAX<sup>®</sup> 2533 pura, MMMs e seus respectivos HDL são mostrados na Figura 33. O halo típico em torno de  $2\theta$  igual a  $20^\circ$  observados no difratograma da membrana PEBAX<sup>®</sup> 2533 pura sugere uma estrutura amorfa (GAO et al., 2020). Novamente, é possível notar a presença de picos nos espectros das MMMs próximo a  $2\theta$  igual a  $11^\circ$ , referente ao primeiro pico dos HDLs, indicando sua incorporação na matriz. Nesses difratogramas, também é possível notar o deslocamento desse para valores menores sugerindo uma expansão das lamelas.

Figura 33 – Resultados de DRX do PEBA<sup>X</sup>® 2533 puro e MMMs com os respectivos HDLs: HT-0,20(a), HT-0,25 (b) e HT-0,33(c).



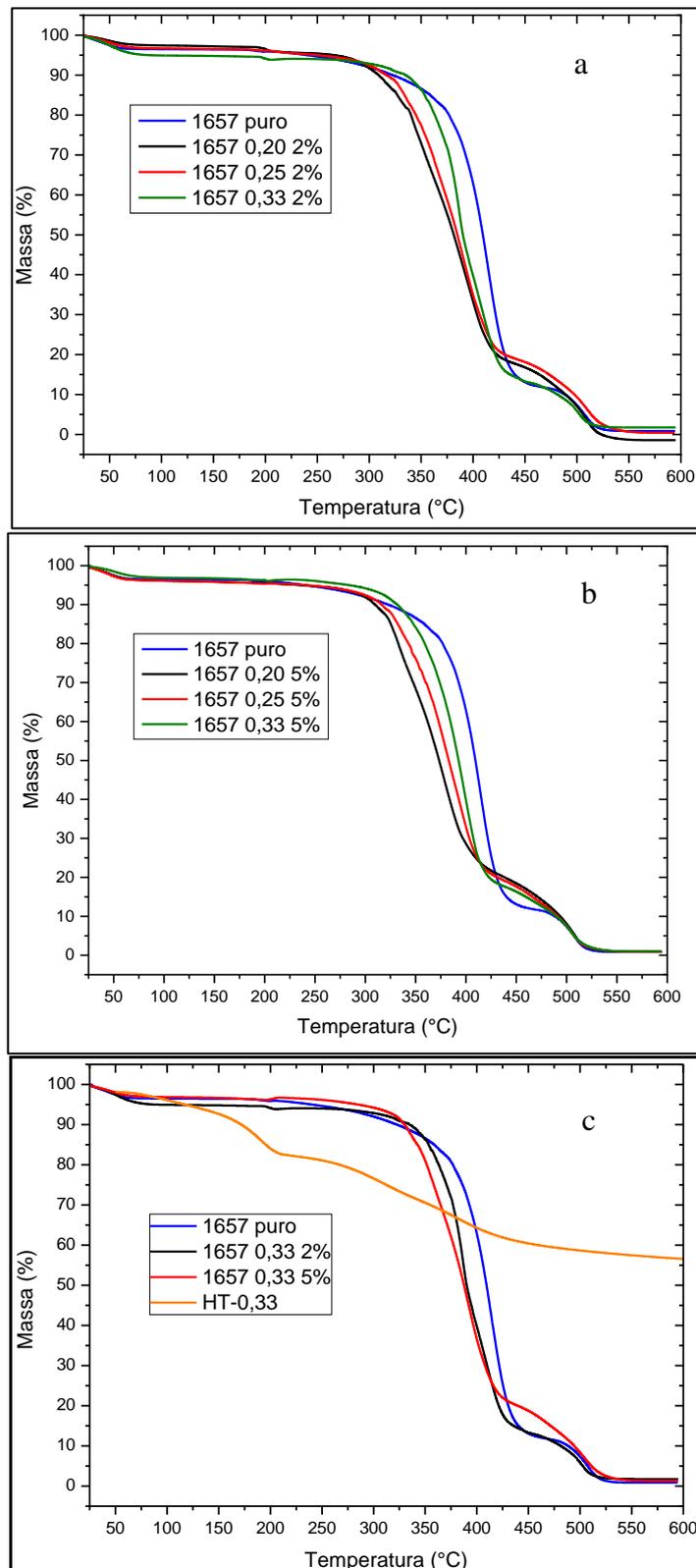
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Para essas MMMs feitas com o PEBAX<sup>®</sup> 2533, devido ao amplo halo amorfo e pouca variação na intensidade, é difícil avaliar o ganho ou redução de sua organização. Por outro lado, observou-se um deslocamento do valor de intensidade máxima dos halos, para valores menores de  $2\theta$ , sugerindo, uma redução nas organização das cadeias pela presença dos HDLs.

#### 4.2.5 TGA

O TGA foi usado para determinar a temperatura de degradação das membranas preparadas e a influência dos HDLs na estabilidade térmica das mesmas. As curvas de TGA da membrana PEBAX<sup>®</sup> 1657 pura e MMMs compreendendo os diferentes teores de HDLs são apresentadas na Figura 34. Os termogramas das membranas mostram uma perda de massa inicial até aproximadamente 80°C que pode ser associada à dessorção de umidade absorvida do ambiente pelo polímero. Após 80 °C, não há nenhuma perda de massa significativa até 250°C, quando ocorre a remoção completa de solventes das membranas fabricadas. A etapa de degradação se inicia em torno de 300 a 450 °C aproximadamente, e está associada à principal degradação térmica das cadeias de PEBAX<sup>®</sup>. A segunda etapa de degradação começa em torno de 450 °C (FARASHI et al., 2019; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020). Os DTGs para os filmes fabricados são mostrados no Anexo 4.

Figura 34 – Resultados de TGA do PEBA<sup>®</sup> 1657 puro e MMMs de 2% (a), 5% (b) e comparação das MMMs (preparadas com HT-0,33) com o resultado do HDL 0,33 (c).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O estágio inicial de decomposição envolve a oxidação do segmento menos estável termicamente, provavelmente ligação de poliéter (JONES; MCGHIE; FARRINGTON, 1991). Pode-se notar que para a degradação oxidativa inicial, o oxigênio tem que se difundir no polímero, o que ocorre em menor grau e, portanto, segmentos de poliéter mais fracos estão envolvidos na degradação inicial. A segunda etapa, por outro lado, consiste na degradação térmica e oxidativa simultânea que ocorre no poliéter residual e nos segmentos de poliamida. As cadeias de poliamida contêm grupos polares fortes em intervalos regulares, levando à formação de uma forte interação dipolo-dipolo acoplada com a possibilidade de extensas ligações de hidrogênio intermoleculares no bloco rígido (GHOSH et al., 2000).

As temperaturas para as porcentagens mássicas de 98%, 95% e 80% de PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro e MMMs são apresentadas na Tabela 11. Para os valores da Tabela 11, foi tomado como referência o peso do material na temperatura de 100 °C, pois nesta temperatura assume-se que toda a umidade foi removida do material.

Tabela 11: Temperaturas para as porcentagens mássicas de 98%, 95% e 80% de PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro e MMMs.

<b>Membrana</b>	<b>T (°C) (98% de massa) *</b>	<b>T (°C) (95% de massa) *</b>	<b>T (°C) (80% de massa) *</b>
<b>PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro</b>	277,8	328,0	389,3
<b>1657 0,33 2%</b>	296,2	334,0	369,2
<b>1657 0,33 5%</b>	286,5	322,3	354,9
<b>1657 0,25 2%</b>	258,9	305,0	350,0
<b>1657 0,25 5%</b>	270,7	309,1	348,2
<b>1657 0,20 2%</b>	284,4	313,8	356,2
<b>1657 0,20 5%</b>	271,2	303,7	337,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022. \* Massa de referência do material sem umidade a 100°C.

O início da degradação térmica para ambas MMMs de 2% e 5% preparadas com a HT-0,33, e a MMM de 2% preparada com HT-0,20, ocorreu em temperaturas mais elevadas comparada com o polímero puro. Por outro lado, para as demais MMMs preparadas com os outros HDLs, o início ocorreu em temperaturas menores. As mudanças na estabilidade das MMMs podem ser associadas às interações do polímero com as hidroxilas dos HDLs. Observou-se, durante as caracterizações dos HDLs, que nesta faixa de temperatura, acima de 200 °C, as hidroxilas se degradam em H<sub>2</sub>O enquanto que os ânions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se transformam em CO<sub>2</sub>. A perda das hidroxilas e liberação destes compostos nesta faixa de temperatura estão influenciando na estabilidade dos materiais. Quando comparamos as MMMs de 5% com as de

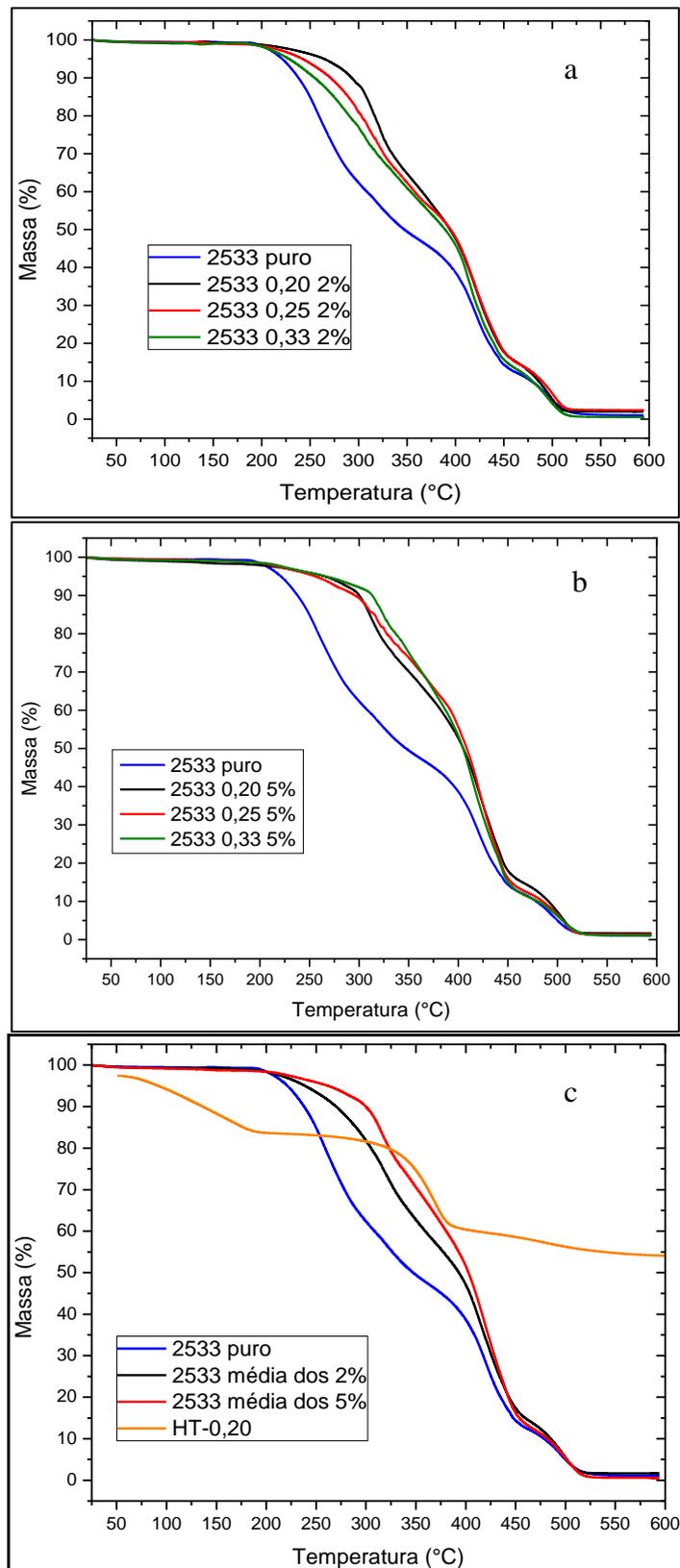
2% (Figura 34 (b)), pode-se notar que a perda de massa começa a ocorrer em temperaturas mais baixas devido ao maior teor do HDL. Isto pode ser justificado pela menor estabilidade térmica dos HDL nesta faixa de temperatura, comparados ao polímero, mostrado como exemplo a comparação das MMMs compostas pela HT-0,33 na Figura 34(c).

Comparando as MMMs pelo tipo de HDL, a queda de massa inicia em temperaturas maiores para a HT-0,33, seguida da HT-0,25 e depois a HT-0,20, seguindo a mesma tendência de estabilidade mostrada nos resultados dos HDLs. Indicando a influência da estabilidade dos HDL nas MMMs.

Para todos os MMMs, o início da perda de massa foi acima de 250 °C. A estabilidade térmica geral das membranas, considerando a temperatura inicial de decomposição e/ou a temperatura na qual ocorre a maior de perda de massa, ainda é suficientemente elevada e atende todas as aplicações de MMMs (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020).

A Figura 35 apresenta os resultados do TGA da membrana PEBAX<sup>®</sup> 2533 pura e MMMs compreendendo os diferentes percentuais de HDLs. Os termogramas das membranas mostram que não há perda de massa significativa até 200°C, indicando a remoção completa de solventes das membranas fabricadas. Além disso, o PEBAX<sup>®</sup> 2533 não retém umidade como o PEBAX<sup>®</sup> 1657, por isso não se observam perdas de massa significativas em baixas temperaturas, como foi visto no PEBAX<sup>®</sup> 1657.

Figura 35 – Resultados de TGA do PEBA<sup>®</sup> 2533 puro e MMMs de 2% (a), 5% (b) e comparação das MMMs (preparadas com HT-0,20) com o resultado do HDL 0,33 (c).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A redução de massa em temperaturas acima de 200 °C, corresponde à degradação da matriz polimérica (EHSANI; PAKIZEH, 2016). Os termogramas mostram que há uma melhora na estabilidade térmica de todas as MMMs. A presença dos HDLs no PEBAX<sup>®</sup> 2533 aumenta a resistência térmica do material, elevando sua temperatura de decomposição com o aumento do teor de HDL, mostrado na Tabela 12.

Tabela 12: Temperaturas para as porcentagens mássicas de 98%, 95% e 80% de PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro e MMMs.

Membrana	T (°C) (98% de massa)	T (°C) (95% de massa)	T (°C) (80% de massa)
<b>PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro</b>	203,8	221,2	259,0
<b>2533 0,33 2%</b>	202,9	228,1	290,3
<b>2533 0,33 5%</b>	215,7	266,5	337,0
<b>2533 0,25 2%</b>	208,3	242,0	303,0
<b>2533 0,25 5%</b>	211,6	255,9	327,9
<b>2533 0,20 2%</b>	220,5	264,5	316,5
<b>2533 0,20 5%</b>	195,5	265,3	320,3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Nota-se pela Figura 35a, que há variações na degradação do polímero de acordo com o tipo de HDL. Observa-se que a MMM 2533 0,20 2% apresentou as maiores temperaturas de queda de massa (em 98%) e enquanto que a 2533 0,33 2%, as menores. Apesar da visível diferença vista com as MMMs de 2%, ao compararmos as MMMs de 5% (Figura 35b), não observamos mudanças significativas entre elas. No entanto elas apresentam estabilidades superiores quando comparadas as MMMs de 2%.

Neste material os resultados indicam que possivelmente o aumento da estabilidade térmica está relacionado ao teor de HDL na matriz. Nota-se isso pois na Figura 35b não há diferenças significantes entre as MMMs com 5 % de HDLs, enquanto que na Figura 35a as diferenças podem estar associadas ao erro experimental. Com base nesta explicação a Figura 35c foi criada a partir das médias de massas para as temperaturas para as MMMs de 2 % e as MMMs de 5 %.

De forma geral, a presença dos HDLs no PEBAX<sup>®</sup> 2533 aumenta a resistência térmica do material. Enquanto que no PEBAX<sup>®</sup> 1657, a reduz, exceto pela ligeira melhora na temperatura da massa de 98% vistos nos MMMs de 2% compostos pela HT-0,33 e pela HT-0,20 e na MMM de 5% de HT-0,33.

Mesmo com as melhoras na estabilidade do PEBAX<sup>®</sup> 2533, as temperaturas de início de degradação não são muito diferentes do polímero puro, assim como as mudanças nas temperaturas de início de degradação para o PEBAX<sup>®</sup> 1657. As MMMs feitas neste último, ainda seguem apresentando melhor estabilidade térmica.

#### 4.2.6 Análise mecânica

As propriedades mecânicas dos PEBAX<sup>®</sup> puros, e das MMMs foram analisadas por testes de tração. Os resultados são mostrados nas Tabelas 13 e 14 e estão de acordo com a literatura (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018). O módulo elástico representa a rigidez da membrana, enquanto a tensão na ruptura é a tensão a ser aplicada a uma membrana para que ela se rompa (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018). A tensão a 50% de deformação foi verificada afim de avaliar a resistência do material para essa deformação. Além disso, o alongamento e tensão na ruptura são investigados para relatar a capacidade da membrana de se deformar sob forças externas, que impõem movimentos segmentares de cadeias macromoleculares dentro da matriz. Quanto maior a flexibilidade das cadeias poliméricas, mais deformável (elástica) a membrana é. Cadeias alifáticas compostas por ligações C—C são exemplos de cadeias flexíveis, polímeros com essas cadeias flexíveis na estrutura possuem boas propriedades de deformação (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011).

Tabela 13: Resultados do teste de tração para o PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro e MMMs.

Membrana	Módulo elástico (MPa)	Tensão a 50% de deformação (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
<b>PEBAX 1657 puro</b>	141,26 ± 8,52	8,66 ± 0,38	14,72 ± 0,20	420 ± 49
<b>1657 0,20 2%</b>	164,56 ± 3,66	12,32 ± 0,43	15,21 ± 1,01	328 ± 54
<b>1657 0,25 2%</b>	168,44 ± 4,91	10,82 ± 0,15	16,28 ± 0,71	481 ± 63
<b>1657 0,33 2%</b>	167,79 ± 3,41	10,49 ± 0,44	16,09 ± 0,67	435 ± 31
<b>1657 0,20 5%</b>	114,86 ± 3,52	8,87 ± 0,37	11,38 ± 0,48	231 ± 24
<b>1657 0,25 5%</b>	128,79 ± 7,45	10,61 ± 0,71	14,95 ± 1,03	452 ± 52
<b>1657 0,33 5%</b>	130,04 ± 5,65	9,65 ± 0,13	15,03 ± 1,09	520 ± 72

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Uma matriz polimérica pode ser reforçada pela adição de cargas com tamanho de partícula de 100-200 nm (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018). Analisando a Tabela 13, a princípio, o módulo elástico, a deformação e a tensão na ruptura das MMMs com 2% aumentaram com a adição dos HDLs, com exceção ao 1657 0,20 2%. Em comparação com a membrana PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro, a adição de 2% em peso de HDL nos MMMs compostos com HT-0,33 e HT-0,25 causou um aumento de cerca de 20% no módulo elástico e um aumento de cerca de 10% na tensão na ruptura. O aumento no módulo elástico significa maior rigidez ao material. A rigidez não tem correlação direta com a elasticidade (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018). O módulo de elasticidade mais alto indica que uma força maior (estresse) é necessária para deformar a membrana, assim a membrana pode ser simultaneamente rígida e elástica. O módulo elástico maior também sugere boa dispersão de partículas e adesão interfacial polímero-partícula (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018). A tensão no escoamento maior também mostra que o material apresenta maior resistência à deformação permanente.

O aprimoramento das propriedades mecânicas dos MMMs de 2% se beneficia da natureza planar das nanopartículas de HDLs, que embora não mostrem fortes interações químicas, como foi observado no FTIR, apresentaram interação interfacial satisfatória entre as cargas bem dispersas e a fase PEBAX<sup>®</sup> (EHSANI; PAKIZEH, 2016; ZHANG et al., 2021).

A diminuição dos módulos elásticos para as MMMs com 5% de HDLs pode ser devido à redução da cristalinidade dos segmentos de poliamida, o que está de acordo com as análises

de DRX. Para as MMMs com HT-0,33 e HT-0,25, embora o módulo elástico tenha diminuído, os valores de tensão e de deformação na ruptura ainda continuam próximos ao PEBAX<sup>®</sup> puro. Nota-se que, para a MMM com 5% da HT-0,20 houve, redução mais acentuada no módulo elástico, tensão e deformação na ruptura, comparado aos outros HDLs. Além disso, entre as MMMs com 2%, a MMM com 2% da HT-0,20 também apresentou o menor valor de deformação na ruptura. Isto pode indicar uma menor interação interfacial desse HDL com esse polímero.

Tabela 14: Resultados do teste de tração para o PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro e MMMs.

Membrana	Módulo elástico (MPa)	Tensão a 50% de deformação (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
<b>PEBAX 2533 puro</b>	15,56 ± 1,04	2,42 ± 0,04	19,58 ± 1,21	1160 ± 80
<b>2533 0,20 2%</b>	21,14 ± 1,30	2,58 ± 0,06	18,22 ± 0,18	1143 ± 32
<b>2533 0,25 2%</b>	20,15 ± 0,56	2,66 ± 0,04	19,18 ± 1,16	1171 ± 108
<b>2533 0,33 2%</b>	19,33 ± 1,26	2,52 ± 0,06	14,02 ± 1,20	854 ± 69
<b>2533 0,20 5%</b>	22,35 ± 1,55	2,73 ± 0,06	18,10 ± 0,78	1127 ± 37
<b>2533 0,25 5%</b>	20,88 ± 1,56	2,68 ± 0,13	16,09 ± 0,80	913 ± 86
<b>2533 0,33 5%</b>	22,20 ± 1,07	2,67 ± 0,09	14,98 ± 0,10	862 ± 34

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Nos resultados para as membranas feitas com o PEBAX<sup>®</sup> 2533 mostrados na Tabela 14, todas as MMMs apresentaram aumento no módulo elástico e na tensão de escoamento. Isso é uma indicação de que os novos materiais estão mais rígidos, o que está de acordo com a análise de DSC, onde se observou um aumento das temperaturas de fusão nas MMMs com HT-0,33. Em comparação com a membrana PEBAX<sup>®</sup> 2533 puro, houve um aumento de cerca de 30% no módulo elástico para todas as MMMs.

Não houve diferença significativa de tensão e de deformação na ruptura entre o polímero puro e as MMMs de 2% com HT-0,20, com HT-0,25 e para a MMM de 5% com HT-0,20. Há uma leve redução nessas duas propriedades para a MMM com 2% feita com HT-0,33 e para as MMMs com 5% de HT-0,25 e HT-0,33. Nesses resultados observa-se que, diferente do que ocorreu com o outro polímero, ambas as MMMs, de 2 e 5%, compostas pela HT-0,33 apresentaram os menores valores de tensão e de deformação na ruptura. Isso indica que, para o

PEBAX<sup>®</sup> 2533, houve menor interação interfacial com esse HDL. Houve também uma redução na deformação na ruptura para a MMM com 5% de HT-0,25. Nestas duas MMMs, a queda da propriedade mecânica pode ser resultado, também de possíveis aglomerações.

A membrana com 5% de HT-0,20, manteve as propriedades de tensão e de deformação na ruptura próximo ao polímero puro, ainda apresentou o módulo elástico mais alto. O aprimoramento das propriedades mecânicas para esta MMM demonstra que houve uma interação interfacial significativa entre a matriz PEBAX<sup>®</sup> e as HDL bem dispersas.

Ao final deste capítulo, focado nas caracterizações dos filmes, foi possível obter mais informações sobre como a incorporação dos HDLs influenciaram nas propriedades dos materiais. Pelas análises de MEV e EDS, infere-se que as partículas foram bem incorporadas nas matrizes. As análises mecânicas também sugerem isso. Apesar do FTIR não indicar grande interação química entre os materiais, os resultados de DSC, TGA, DRX e análise mecânica mostraram que as propriedades térmicas, cristalinidade, empacotamento de cadeia, resistência mecânica e térmica foram afetadas não só pela incorporação, mas também com o tipo de HDL.

Os resultados de DRX, mostram as matrizes das MMMs com cadeias menos organizadas, isso favorece a permeabilidade, porém pode comprometer a seletividade de difusão pela matriz polimérica.

Os MMMs com 2 % de HT-0,33 e HT-0,25 proporcionaram ganhos no módulo elástico sem prejuízos para a deformação na ruptura para o PEBAX<sup>®</sup> 1657. Apesar da redução na resistência térmica, a adição de HDL não causou diferenças expressivas no início da degradação do polímero que os comprometessem de serem usados.

Os HDLs atrasaram a decomposição do PEBAX<sup>®</sup> 2533, melhorando a estabilidade térmica do material com o teor de HDL. Os ensaios mecânicos mostram que a adição de HDLs elevou o módulo elástico de todas as MMMs, os resultados ainda sugerem que a HT-0,20 possui melhor compatibilidade com esse polímero, pois mesmo com a incorporação de 5 % na matriz, não houve prejuízo na tensão e deformação na ruptura.

#### **4.3 Desempenho de separação de gás**

A permeação gasosa de uma membrana mostra a capacidade dos permeados em atravessá-la. Em alta pressão do lado de alimentação, as moléculas de gás se solubilizam na

membrana, então se difundem através dela pelo gradiente de concentração e desorvem no lado do permeado em baixa pressão. Além disso, as cargas com transportadores nas MMMs tornam a membrana capaz de favorecer o transporte de um dos componentes em detrimento dos demais (EBADI; MAGHSOUDI; BABALUO, 2021; GOH et al., 2011). Entretanto, a introdução de cargas pode ter efeitos negativos na permeação. Caso haja defeitos interfaciais ou formação de aglomerados, as moléculas de gás podem penetrar de forma não seletiva através dos vazios ao redor da carga.

Antes das considerações dos desempenhos dos MMMs, os dados obtidos para o PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro foram comparados com alguns relatados da literatura. Os valores de permeabilidades ao CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>), CH<sub>4</sub> (P<sub>CH<sub>4</sub></sub>) e seletividades (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CH<sub>4</sub></sub>) encontradas na literatura são mostrados na Tabela 15 e comparados com os obtidos neste trabalho.

Tabela 15 - Dados de P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, P<sub>CH<sub>4</sub></sub> e seletividade ideal P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CH<sub>4</sub></sub> para o PEBAX<sup>®</sup> 1657 puro.

Permeabilidade (Barrer)		Seletividade (P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /P <sub>CH<sub>4</sub></sub> )	Condições	Referências
P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>			
<b>106,2</b>	6,5	16,4	25°C e 2 bar	Presente trabalho
<b>81,0</b>	-	-	35°C e 2 bar	Presente trabalho
<b>123,5</b>	5,8	21,1	25°C e 3 bar	(FARASHI; AZIZI; HOMAYOON, 2019)
<b>80,0</b>	5,3	15,1	35°C e 2 bar	(GHASEMI ESTAHBANATI; OMIDKHAH; EBADI AMOOGHIN, 2017)
<b>66,5</b>	3,4	19,6	25°C e 1 bar	(BERNARDO; CLARIZIA, 2020)
<b>88,5</b>	7,9	11,2	25°C e 2,7 bar	(SHARMA et al., 2019)
<b>82,2</b>	3,8	21,6	25°C e 10 bar	(HABIB et al., 2020)
<b>57,3</b>	4,2	13,6	25°C e 4 barg	(EBADI; MAGHSOUDI; BABALUO, 2021)
<b>54,4</b>	3,1	17,5	35°C e 10 bar	(MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A flutuação observada entre os valores reportados por diferentes autores confirmam que o processo de preparação da membrana tem uma influência importante na morfologia e permeabilidade do PEBAX<sup>®</sup> (CLARIZIA et al., 2018; EHSANI; PAKIZEH, 2016; SCHOLETS et al., 2015; BARBI et al., 2003).

Na literatura, a investigação do comportamento estrutura-propriedade do estado sólido de uma série de polímeros PEBAX<sup>®</sup>, revelou que sua morfologia complexa, envolvendo separação de microfases, é fortemente influenciada pela rota de preparação da amostra (BARBI et al., 2003).

A morfologia do PEBAX<sup>®</sup> consiste em uma fase cristalina de poliamida em uma matriz amorfa composta por segmentos de poliéter e poliamida (SHETH; XU; WILKES, 2003). Além das fases indicadas acima, existem zonas de interfases que podem contribuir significativamente para a permeação do gás. As diferenças entre as permeabilidades ao gás relatadas através das membranas PEBAX<sup>®</sup> podem ser atribuídas a essas interfases semi-ordenadas que dependem do método de preparação do polímero (EHSANI; PAKIZEH, 2016).

A permeação de gases puros de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> através das membranas em diferentes pressões e porcentagens de nanopartículas de HDLs foi investigada nesta pesquisa. Como pode ser visto em todas as membranas e diferentes pressões aplicadas o coeficiente de permeação de CO<sub>2</sub> é maior que o de CH<sub>4</sub>. Isto está relacionado ao menor diâmetro cinético e maior temperatura crítica do CO<sub>2</sub> conforme apresentado na Tabela 16. Esses dois fatores identificam o tamanho e a condensabilidade dos gases que controlam sua difusividade e solubilidade e, em conclusão, sua permeabilidade de acordo com a Equação 6. Além disso, o CO<sub>2</sub> apresenta momento de quadripolo e pode ter boa interação com os segmentos polares do PEBAX<sup>®</sup>, como o óxido de etileno, aumentando sua solubilidade (BARZEGAR; HASSANAJILI, 2022).

Tabela 16 - Propriedades físicas dos gases testados.

<b>Gás</b>	<b>Diâmetro cinético (Å)</b>	<b>Temperatura crítica (K)</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	3,30	304,12
<b>CH<sub>4</sub></b>	3,82	190,56

Fonte: BARZEGAR; HASSANAJILI, 2022.

O efeito do conteúdo de HDLs na permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e ao CH<sub>4</sub>, e também, os valores observados de seletividade P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CH<sub>4</sub></sub> nas membranas de PEBAX<sup>®</sup> 1657, na temperatura de 35 °C e de 25 °C, são apresentados nas Tabelas 17 e 18, respectivamente.

Tabela 17 - Permeabilidade e seletividade de diferentes gases nas membranas a 2 e 4 bar a 35 °C (Célula 1).

Pressão	2 bar			4 bar			
	Membrana	PCO <sub>2</sub>	PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub> /PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub>	PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub> /PCH <sub>4</sub>
	<b>PEBAX® 1657 puro</b>	81,0 ± 4,4	-	-	75,8 ± 6,0	-	-
	<b>1657 0,33 2%</b>	89,2 ± 2,2	11,0 ± 0,6	8,1 ± 0,7	78,9 ± 3,1	11,6 ± 0,8	6,8 ± 0,8
	<b>1657 0,33 5%</b>	93,8 ± 8,0	-	-	79,6 ± 8,0	-	-
	<b>1657 0,25 2%</b>	90,2 ± 1,7	11,1 ± 2,0	8,0 ± 1,5	74,5 ± 4,6	10,5 ± 1,3	7,1 ± 1,2
	<b>1657 0,25 5%</b>	84,2 ± 8,9	8,4 ± 0,9	10,0 ± 2,3	71,4 ± 5,3	8,6 ± 0,5	8,3 ± 1,3
	<b>1657 0,20 2%</b>	83,8 ± 4,9	10,4 ± 1,9	8,1 ± 2,4	74,1 ± 5,3	11,3 ± 1,2	6,6 ± 1,4
	<b>1657 0,20 5%</b>	76,8 ± 7,2	8,3 ± 1,6	9,2 ± 3,2	70,5 ± 2,2	8,3 ± 0,8	8,5 ± 1,1

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

As incertezas representam o intervalo de confiança de 95% para as permeabilidades obtidas. As espessuras médias das membranas usadas nos ensaios de permeação são reportadas no Anexo 2.

Tabela 18 - Permeabilidade e seletividade de diferentes gases nas membranas a 2 e 4 bar a 25 °C (Célula 2).

Pressão	2 bar			4 bar			
	Membrana	PCO <sub>2</sub>	PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub> /PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub>	PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub> /PCH <sub>4</sub>
	<b>PEBAX® 1657 puro</b>	106,2 ± 1,2	6,5 ± 0,6	16,4 ± 2,3	97,6 ± 2,0	6,6 ± 0,6	14,9 ± 2,1
	<b>1657 0,33 2%</b>	108,1 ± 1,5	5,2 ± 0,1	20,6 ± 0,6	96,0 ± 2,1	5,2 ± 0,1	18,6 ± 0,6
	<b>1657 0,33 5%</b>	119,5 ± 7,5	5,4 ± 0,8	22,2 ± 3,8	114,6 ± 1,3	5,7 ± 0,2	20,1 ± 1,2
	<b>1657 0,25 2%</b>	110 ± 4,5	4,8 ± 1,2	22,9 ± 8,0	93,2 ± 2,7	4,1 ± 0,4	23,0 ± 2,6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

#### 4.3.1 Avaliação da adição de HDLs

As MMMs apresentaram um desempenho ligeiramente maior (Tabelas 17 e 18) em termos de permeabilidade ao CO<sub>2</sub> quando comparadas às membranas poliméricas puras. Enquanto que para o metano, alguns testes sugeriram redução da permeabilidade.

De modo geral, a presença da HDL na membrana favoreceu a permeabilidade do CO<sub>2</sub>, ao passo que dificultou a difusão do metano. Esse efeito torna-se mais pronunciado com o

aumento do teor de HDL na matriz polimérica. Esta nanocarga, mesmo que aumentando o distanciamento entre as cadeias do polímero, conforme os dados de DRX, oferece uma barreira a passagem do metano, que não consegue penetrar na sua estrutura. Por outro lado, a reação reversível entre o CO<sub>2</sub> gasoso e a estrutura interlamelar permite a passagem facilitada deste gás ao longo da espessura da MMM. Estes efeitos combinados garantiram uma seletividade ideal ligeiramente maior para as MMMs quando comparadas aos filmes de PEBAX<sup>®</sup> originais.

Dentre os testes realizados a 35 °C (Tabela 17), os resultados sugerem que as MMMs contendo 2 % da HT-0,33 e HT-0,25 exibem um aumento na permeabilidade ao CO<sub>2</sub> comparada ao polímero puro. Observamos um ganho de aproximadamente 11% na permeação ao CO<sub>2</sub> para esses filmes a 2 bar e 35 °C comparado ao material puro. Para as demais membranas, nessas condições, os desvios elevados as colocam na mesma faixa de desempenho que o polímero puro, podendo ser consideradas com o mesmo desempenho. Em 4 bar, a mesma consideração sobre os desvios pode ser feita para os testes do CO<sub>2</sub>. No entanto, para as permeações ao CH<sub>4</sub> nesta pressão, observa-se que para as membranas com 5 % de carga de HT-0,25 e HT-0,20, houve redução de permeabilidade comparados as respectivas membranas com 2%, isto pode ter ocorrido pela maior tortuosidade provocada pela presença dos HDLs restringindo a difusão desse gás.

Nos testes a 25°C, foi possível comparar a seletividade das MMMs com a do polímero puro. Nas MMMs com a adição de 2 % e 5 % de HDL na matriz, os resultados sugerem que a permeabilidade ao CH<sub>4</sub> foi reduzida comparada ao polímero puro, aumentando a seletividade. O maior desempenho para permeação de CO<sub>2</sub> foi exibido para a membrana 1657 0,33 5% a 25°C e 2 bar, apresentando permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e seletividade ao CH<sub>4</sub> mais elevada dentre as outras membranas. Observamos um ganho de 12% na permeação ao CO<sub>2</sub> e de 35% na seletividade para o 1657 0,33 5% a 2 bar e 25 °C comparado ao material puro. Portanto, os HDLs podem gerar vias de transporte de CO<sub>2</sub> enquanto criam caminhos mais tortuosos para o CH<sub>4</sub>.

Ainda, é possível fazer outra análise sobre as permeações de gases com a adição de cargas. Os resultados apresentados sugerem que não houve formação de vazios para as MMMs preparadas, mesmo para as com 5% de carga. Indicando que houve boa dispersão das partículas e compatibilidade entre os HDLs e as matrizes PEBAX<sup>®</sup>. Caso contrário, a formação de alguns vazios nas interfaces HDL-PEBAX<sup>®</sup> seria inevitável e a má dispersão resultaria no aumento da permeabilidade aos gases com redução na seletividade (AZIZI et al., 2017). Portanto, os resultados apresentados sugerem que as partículas foram dispersas satisfatoriamente e não houve formação de defeitos interfaciais para as MMMs preparadas.

#### 4.3.2 Efeito da temperatura

Antes de analisar os efeitos da introdução dos HDL na matriz PEBAX<sup>®</sup>, primeiramente, será avaliado o efeito da temperatura nos dados de permeação. A variação de temperatura nas condições de permeação afetou as permeações aos gases de formas diferentes. O aumento da temperatura levou a redução da permeabilidade para o CO<sub>2</sub> e provocou um aumento na permeação do CH<sub>4</sub>, levando a uma queda na seletividade. A literatura mostra que, aumentos na temperatura elevam a permeabilidade ao CH<sub>4</sub> de forma mais severa quando comparada com o aumento de permeabilidade ao CO<sub>2</sub> (BERNARDO; CLARIZIA, 2020; KIM; PARK; CHUNG, 2021). Com isto, a seletividade se reduz em temperaturas mais elevadas. Com os dados obtidos, observa-se que as permeabilidades das membranas ao CO<sub>2</sub> se mostram um pouco maiores na menor temperatura.

Paola Bernardo e Gabriele Clarizia (BERNARDO; CLARIZIA, 2020) mostraram em seu trabalho que a temperatura provoca maior influência nas espécies menos permeáveis (por exemplo, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e o menor efeito no CO<sub>2</sub> em PEBAX<sup>®</sup> 1657. Em geral, quanto maior a molécula do gás, maior a resistência experimentada pela permeação. A única exceção é representada pelo CO<sub>2</sub>, devido à solubilidade superior no material puro, bem como nas MMMs. Considerando que a permeação em materiais poliméricos segue o modelo de sorção-difusão, os dois processos são afetados pela temperatura de forma oposta. De fato, a solubilidade do gás diminui com a temperatura, enquanto a difusão aumenta. Para espécies como o CO<sub>2</sub>, que é fortemente sorvido na matriz polimérica, os resultados de solubilidade são duas ou três ordens de grandeza maiores que os de outros gases (BERNARDO; CLARIZIA, 2020).

Dessa forma, o aumento de temperatura influencia de forma oposta a difusão e solubilidade dos gases na matriz. Com isso, a permeação ao CO<sub>2</sub> sofreu redução pela possível diminuição da sua solubilidade, enquanto que a permeação do CH<sub>4</sub> aumentou devido ao aumento no coeficiente de difusão na matriz polimérica.

#### 4.3.3 Avaliação da pressão sobre o desempenho de permeação

Os efeitos da pressão de alimentação (de 2 e 4 bar) no desempenho das membranas sintetizadas foram investigados conforme mostrado nas Tabelas 17 e 18. Aumentando a pressão

de 2 para 4 bar, os valores de permeabilidade ao CO<sub>2</sub> para todas as membranas sintetizadas foram reduzidos.

A pressão pode afetar a permeabilidade do gás através das membranas em vários aspectos. Em primeiro lugar, o aumento da pressão pode fazer com que as membranas sejam mais compactadas, o que pode resultar em uma redução do volume livre e, conseqüentemente, na difusão do gás. De fato, à medida que a pressão de alimentação aumenta, o volume de uma membrana polimérica diminui devido ao empacotamento de suas cadeias poliméricas. Em segundo lugar, a diferença de pressão atua como força motriz para o transporte de gás através das membranas.

O transporte de gás através das membranas PEBAX<sup>®</sup> ocorre principalmente através da fase poli éter amorfa (BONDAR; FREEMAN; PINNAU, 2000). A diminuição da permeabilidade das membranas vista neste trabalho pode ser explicada a partir da redução do volume livre do polímero, devido ao aumento da pressão ou compactação, que por sua vez, reduz a permeabilidade, devido à menor difusividade, como foi visto nos resultados.

A partir dos dados de permeabilidade, a diminuição da permeabilidade ao CH<sub>4</sub> em 4 bar foi menos severa do que a diminuição da permeabilidade ao gás CO<sub>2</sub>. A diminuição da permeabilidade ao CO<sub>2</sub> durante a etapa de pressurização devido à compactação, afeta mais a seletividade do gás do que a diminuição da permeabilidade ao CH<sub>4</sub>. Dessa forma, as reduções na permeabilidade ao CO<sub>2</sub> em 4 bar levaram à redução da seletividade em todos os testes.

Ao fim deste capítulo avaliamos o desempenho de permeação para as membranas sintetizadas para a matriz PEBAX<sup>®</sup> 1657. Foi possível constatar que as MMMs formadas pela HT-0,33 apresentaram melhor desempenho quanto à permeação ao CO<sub>2</sub> e à seletividade ao CH<sub>4</sub> nas condições de 25°C e 2 bar. A falta de alguns dados de permeação em ambas as condições de testes não permitiu um estudo completo dos efeitos dos HDLs. Mesmo assim, foi possível notar que a introdução de HDLs pode trazer melhorias em termos de permeabilidade e seletividade para a matriz PEBAX<sup>®</sup>.

Para esses testes com gases puros, embora as MMMs com HT-0,33 apresentem desempenho ligeiramente superior, devido aos valores de permeações muito próximos, é difícil afirmar que há diferenças significativas entre as HT-0,33, HT-0,25 e HT-0,20 sobre o desempenho de permeação, pois além das incertezas dos testes de desempenho, ainda há incertezas nos preparos dos filmes, medições das espessuras e condições de testes.

Contratempos durante a realização deste trabalho, não permitiram a realização da avaliação do desempenho em permeação de gases das membranas de matriz PEBAX<sup>®</sup> 2533.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, os HDLs foram sintetizados e avaliados quanto às suas propriedades cristalográficas, térmicas e químicas.

Os efeitos da concentração e da razão molar dos HDLs nas propriedades das MMMs de PEBAX<sup>®</sup> 1657 e PEBAX<sup>®</sup> 2533 foi investigado.

Estudos de permeabilidade de gases em PEBAX<sup>®</sup> 1657 com HDLs foram relatados por pesquisas anteriores. No entanto, não há estudos envolvendo MMMs com PEBAX<sup>®</sup> 2533 com HDLs, nem estudos sobre a razão molar dos HDLs nessas matrizes.

Materiais do tipo hidrotalcita em diferentes razões molares Mg/Al, contendo ânions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> foram sintetizados com sucesso pelo método de coprecipitação. A composição dos materiais sintetizados foi confirmada por diferentes técnicas físico-químicas (XRD, FTIR, TGA). Mudanças no teor de alumínio mostram alterações na estrutura cristalina do material, composição química e estabilidade térmica. Foi visto que com o aumento do teor de Al<sup>3+</sup> o espaçamento interlamelar diminui, a quantidade de ânions nas galerias aumenta e a quantidade de água de hidratação se reduz.

As membranas densas foram preparadas com sucesso através do método de solução e espalhamento. Análises de MEV, EDS, FTIR, DRX, DSC, TGA e análise mecânica foram utilizadas para avaliar os efeitos da incorporação de HDLs nas matrizes PEBAX.

As imagens de MEV, bem como as investigações de EDS, comprovam a presença da partícula na matriz e sugerem que as nanocargas foram dispersadas na matriz de forma satisfatória. Ainda, os ensaios de permeação também sugerem que as nanocargas estavam bem dispersas na matriz.

As análises de FTIR confirmam a incorporação de partículas na matriz, mas sugerem que não há interações fortes entre partícula-polímero a ponto de modificarem as bandas de ligações químicas identificadas.

O DRX e DSC mostraram que a incorporação das partículas nas matrizes modificou a morfologia dos materiais, reduzindo a cristalinidade das matrizes, tornando-as mais amorfas. Além disso, a análise de DRX ainda sugere que o espaçamento médio das cadeias poliméricas foi afetado com a incorporação das partículas, apresentando valores maiores para as MMMs. Sendo que para o 1657 0,33 2% o *d-spacing* obtido foi 3,88 e para o material puro foi 3,72.

Os resultados de TGA sugeriram uma ligeira diminuição na estabilidade térmica das MMMs com PEBAX<sup>®</sup> 1657, embora ainda sejam altas o suficiente para aplicações

convencionais de separação de gases. Dentre as cargas introduzidas no PEBAX<sup>®</sup> 1657, a HT-0,33 influenciou menos na redução da estabilidade térmica.

Para as MMMs com PEBAX<sup>®</sup> 2533, os resultados de TGA indicam que a incorporação dos HDLs traz um aumento na resistência a degradação do material com o aumento da carga na matriz, atrasando a sua decomposição.

Os resultados mecânicos mostraram que o módulo elástico foi melhorado para as membranas com 2% de carga no PEBAX<sup>®</sup> 1657. Esses filmes apresentaram cerca de 17% de ganho no módulo elástico. Ainda, quando adicionado 5 % de HT-0,33, a membrana continuou apresentando boas propriedades mecânicas, sugerindo uma melhor interação deste material com o polímero. Para a matriz PEBAX<sup>®</sup> 2533, a incorporação das partículas aumentou o módulo elástico de todas as membranas. Diferente do que foi visto para a outra matriz, a HT-0,33 levou a maiores prejuízos na tensão e deformação na ruptura, mesmo para a MMM com carga de 2 %, sugerindo que este material não apresentou boa interação com esse polímero.

Os testes de permeabilidade indicaram que à medida que a pressão de alimentação aumenta, o volume de uma membrana polimérica diminui devido ao empacotamento de suas cadeias poliméricas. A diminuição da permeabilidade ao CH<sub>4</sub> em 4 bar foi menos severa do que a diminuição da permeabilidade ao gás CO<sub>2</sub>, o que levou à redução da seletividade em todos os testes.

O efeito da temperatura na permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> também foi investigado. Os resultados indicaram que, o aumento da temperatura influencia de forma oposta a difusão e solubilidade dos gases na matriz. A permeação ao CO<sub>2</sub> sofreu redução pela possível diminuição da sua solubilidade, enquanto que a permeação do CH<sub>4</sub> aumentou devido ao aumento no coeficiente de difusão na matriz polimérica, de modo que a seletividade ideal de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> diminuiu para PEBAX<sup>®</sup> 1657.

Foi possível notar que a introdução de HDLs trouxe melhorias no desempenho de permeabilidade e na seletividade para a matriz PEBAX<sup>®</sup>. De forma geral, a presença dos HDLs na membrana favoreceu a permeabilidade do CO<sub>2</sub>, ao passo que dificultou a difusão do metano. O melhor resultado mostra um ganho de 35% na seletividade para o 1657 0,33 5% a 2 bar e 25 °C comparado ao material puro. Esta nanocarga, oferece uma barreira a passagem do metano, que não consegue penetrar na sua estrutura. Por outro lado, a reação reversível entre o CO<sub>2</sub> gasoso e a estrutura interlamelar permite a passagem facilitada deste gás ao longo da espessura da MMM. Estes efeitos combinados garantiram uma seletividade ideal ligeiramente maior para as MMMs quando comparadas aos filmes de PEBAX<sup>®</sup> originais.

No entanto, os resultados de permeação não mostraram diferenças significativas entre os tipos de HDLs sintetizados na permeação de gases.

## REFERENCIAS

AARON, Douglas; TSOURIS, Costas. Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review. **Separation Science and Technology**, [S. l.], v. 40, n. 1–3, p. 321–348, 2005.

ADEWOLE, J. K.; AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; LEO, C. P. Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 17, p. 46–65, 2013.

AHMAD, Jamil; REHMAN, Wajahat Ur; DESHMUKH, Kalim; BASHA, Shaik Khadheer; AHAMED, Basheer; CHIDAMBARAM, Kuppana. Recent Advances in Poly (Amide-B-Ethylene) Based Membranes for Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, [S. l.], v. 58, n. 4, p. 366–383, 2019.

AKBARNEZHAD, Sh. Sol-gel synthesis of alumina-titania ceramic membrane: Preparation and characterization. **Indian Journal of Science and Technology**, [S. l.], v. 3, n. 10, p. 1048–1051, 2010.

AN, Weizhu; SWENSON, Paul; WU, Lan; WALLER, Terri; KU, Anthony; KUZNICKI, Steven M. Selective separation of hydrogen from C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> hydrocarbons and CO<sub>2</sub> through dense natural zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 369, n. 1–2, p. 414–419, 2011.

ARAKI, Sadao; MOHRI, Norito; YOSHIMITSU, Yuichi; MIYAKE, Yoshikazu. Synthesis, characterization and gas permeation properties of a silica membrane prepared by high-pressure chemical vapor deposition. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 290, n. 1–2, p. 138–145, 2007.

ARHZAF, Said; NACIRI BENNANI, Mohammed; ABOURNADASSE, Sadik; ZIYAT, Hamid; QABAQOUS, Omar. Effect of Mg/Al molar ratio on the basicity of Mg-Al mixed oxide derived from Mg-Al hydrotalcite. **Mediterranean Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. 625, 2020.

ARMSTRONG, Shannon; FREEMAN, Benny; HILTNER, Anne; BAER, Eric. Gas permeability of melt-processed poly(ether block amide) copolymers and the effects of orientation. **Polymer**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 1383–1392, 2012.

AZIZI, Navid; ARZANI, Mehran; MAHDAVI, Hamid Reza; MOHAMMADI, Toraj. Synthesis and characterization of poly(ether-block-amide) copolymers/multi-walled carbon nanotube nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 34, n. 9, p. 2459–2470, 2017.

AZIZI, Navid; HOJJATI, Mahmoud Reza; ZAREI, Mohammad Mehdi. Study of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Permeation Properties through Prepared and Characterized Blended Pebax-2533/PEG-200 Membranes. **Silicon**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 1461–1467, 2018.

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd ed. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BAKER, Richard W.; LOKHANDWALA, Kaaeid. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 2109–2121, 2008.

BAKER, Richard W.; LOW, Bee Ting. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. **Macromolecules**, [S. l.], v. 47, n. 20, p. 6999–7013, 2014.

BANDEIRA PEDRO FARIAS, Stephane DE; DINIZ, Renata. **Síntese, Caracterização e Avaliação do Grau de Cristalinidade de Compostos Tipo Hidrotalcita**. [s.l: s.n.]. . Acesso em: 16 jul. 2022.

BAO, Zongbi; YU, Liang; REN, Qilong; LU, Xiuyang; DENG, Shuguang. Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a magnesium-based metal organic framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 353, n. 2, p. 549–556, 2011.

BARBI, Veroni; FUNARI, Sergio S.; GEHRKE, Rainer; SCHARNAGL, Nico; STRIBECK, Norbert. SAXS and the gas transport in polyether-block-polyamide copolymer membranes. **Macromolecules**, [S. l.], v. 36, n. 3, p. 749–758, 2003.

BARBOZA, Elaine Moraes; DELPECH, Marcia Cerqueira; GARCIA, Maria Elizabeth F.; PIMENTA, Flavia Duta. Avaliação das Propriedades de Barreira de Membranas Obtidas a partir de Dispersões Aquosas à Base de Poliuretanos e Argila. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 94–100, 2014.

BARZEGAR, Tahmineh; HASSANAJILI, Shadi. Fabrication and characterization of dual layer PEBAX-SiO<sub>2</sub>/polyethersulfone nanocomposite membranes for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gases. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 139, n. 6, p. 1–18, 2022.

BASU, Subhankar; CANO-ODENA, Angels; VANKELECOM, Ivo F. J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 81, n. 1, p. 31–40, 2011.

BASU, Subhankar; KHAN, Asim L.; CANO-ODENA, Angels; LIU, Chunqing;

VANKELECOM, Ivo F. J. Membrane-based technologies for biogas separations. **Chem. Soc. Rev.**, [S. l.], v. 39, n. 2, p. 750–768, 2010.

BELLUSSI, Giuseppe; BROCCIA, Patrizia; CARATI, Angela; MILLINI, Roberto; POLLESEL, Paolo; RIZZO, Caterina; TAGLIABUE, Marco. Silica-aluminas for carbon dioxide bulk removal from sour natural gas. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 146, n. 1–3, p. 134–140, 2011.

BERNARDO, Paola; CLARIZIA, Gabriele. Enhancing gas permeation properties of Pebax® 1657 membranes via polysorbate nonionic surfactants doping. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 2, 2020.

BERNARDO, Paola; JANSEN, Johannes Carolus; BAZZARELLI, Fabio; TASSELLI, Franco; et al. Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 97, p. 73–82, 2012.

BLUME, Ingo; PINNAU, Ingo. **COMPOSITE MEMBRANE, METHOD OF PREPARATION AND USE**, (4,963,165), 1990.

BONDAR, VI , FREEMAN, B. D. , PINNAU, I. Gas Sorption and Characterization of Poly (ether-b-amide) . **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S. l.], v. 37, p. 2463–2475, 1999.

BONDAR, V. I.; FREEMAN, B. D.; PINNAU, I. Proceedings of the American Chemical Society Division of Polymeric Materials. **Science and Engineering: Washington**, [S. l.], v. 77, p. 311–312, 1997.

BONDAR, V. I.; FREEMAN, B. D.; PINNAU, I. Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S. l.], v. 37, n. 17, p. 2463–2475, 1999.

BONDAR, V. I.; FREEMAN, B. D.; PINNAU, I. Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, [S. l.], v. 38, n. 15, p. 2051–2062, 2000.

BP. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . [S. l.], p. 66, 2020.

BP. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets. and authoritative publications in the field of energy. **BP Energy Outlook**, [S. l.], v. 70, p. 8–20, 2021.

BRUNETTI, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 359, n. 1–2, p. 115–125, 2010.

BURT, Stephanie; BAXTER, Andrew; BAXTER, Larry. Cryogenic CO<sub>2</sub> capture to control climate change emissions, in: Proceedings of the 34th international technical conference on clean coal & fuel systems. [S. l.], 2009.

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.

CANTRELL, David G.; GILLIE, Lisa J.; LEE, Adam F.; WILSON, Karen. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 287, n. 2, p. 183–190, 2005.

CASADEI, Riccardo; BASCHETTI, Marco Giacinti; YOO, Myung Jin; PARK, Ho Bum; GIORGINI, Loris. Pebax® 2533/graphene oxide nanocomposite membranes for carbon capture. **Membranes**, [S. l.], v. 10, n. 8, p. 1–20, 2020. a.

CASADEI, Riccardo; GIACINTI BASCHETTI, Marco; YOO, Myung Jin; PARK, Ho Bum; GIORGINI, Loris. Pebax® 2533/Graphene Oxide Nanocomposite Membranes for Carbon Capture. **Membranes**, [S. l.], v. 10, n. 8, p. 188, 2020. b.

CASADO-COTERILLO, Clara. Mixed Matrix Membranes. **Membranes**, [S. l.], v. 9, n. 11, p. 149, 2019.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.

CHAILLOT, Dylan; BENNICI, Simona; BRENDLÉ, Jocelyne. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 28, n. 19, p. 24375–24405, 2021.

CLARIZIA, Gabriele; BERNARDO, Paola; GORRASI, Giuliana; ZAMPINO, Daniela; CARROCCIO, Sabrina. Influence of the Preparation Method and Photo-Oxidation Treatment on the Thermal and Gas Transport Properties of Dense Films Based on a Poly(ether-block-amide) Copolymer. **Materials**, [S. l.], v. 11, n. 8, p. 1326, 2018.

COHEN, Edward; LIGHTFOOT, E. J. Coating Processes. *In*: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 1–68.

COSTA, F. R.; SATAPATHY, B. K.; WAGENKNECHT, U.; WEIDISCH, R.; HEINRICH, G. Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg–Al layered double hydroxide (LDH) nanocomposites. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 2140–2152, 2006.

CUSSLER, E. L.; ARIS, Rutherford; BHOWN, Abhoyjit. On the limits of facilitated diffusion. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 43, n. 2–3, p. 149–164, 1989.

DATTA, Anjan K.; SEN, Pradip K. Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 283, n. 1–2, p. 291–300, 2006.

DE VOS, Renate M.; VERWEIJ, Henk. Improved performance of silica membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 143, n. 1–2, p. 37–51, 1998.

DECHNIK, Janina; GASCON, Jorge; DOONAN, Christian J.; JANIÁK, Christoph; SUMBY, Christopher J. Mixed-Matrix Membranes. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 56, n. 32, p. 9292–9310, 2017.

DELPOUVE, Nicolas; SAITER-FOURCIN, Allisson; COIAI, Serena; CICOGNA, Francesca; SPINIELLO, Roberto; OBERHAUSER, Werner; LEGNAIOLI, Stefano; ISHAK, Randa; PASSAGLIA, Elisa. Effects of organo-LDH dispersion on thermal stability, crystallinity and mechanical features of PLA. **Polymer**, [S. l.], v. 208, p. 122952, 2020.

DONOHUE, M. D.; MINHAS, B. S.; LEE, S. Y. Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 197–214, 1989.

DORTMUNDT, David; DOSHI, Kishore. Recent Developments in CO<sub>2</sub> Removal Membrane Technology. **Uop Llp**, [S. l.], p. 1–32, 1999.

EBADI, Roghayeh; MAGHSOUDI, Hafez; BABALUO, Ali Akbar. Fabrication and characterization of Pebax-1657 mixed matrix membrane loaded with Si-CHA zeolite for CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub>. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S. l.], v. 90, n. November 2020, p. 103947, 2021.

EHSANI, Ali; PAKIZEH, Majid. Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax ® 2533 mixed matrix membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 66, p. 414–423, 2016.

ENERGY AGENCY, International. World Energy Outlook [iea.org/weo](http://iea.org/weo). [S. l.], p. 290–290,

2019.

FAN, Guoli; LI, Feng; EVANS, David G.; DUAN, Xue. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chem. Soc. Rev.**, [S. l.], v. 43, n. 20, p. 7040–7066, 2014.

FARASHI, Zahra; AZIZI, Navid; HOMAYOON, Reza. Applying Pebax-1657/ZnO mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Petroleum Science and Technology**, [S. l.], v. 37, n. 24, p. 2412–2419, 2019.

FARASHI, Zahra; AZIZI, Saba; REZAEI-DASHT ARZHANDI, Masood; NOROOZI, Zahra; AZIZI, Navid. Improving CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation efficiency of Pebax-1657 membrane by adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in its matrix. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S. l.], v. 72, p. 103019, 2019.

FERON, P. H. M.; JANSEN, A. E.; KLAASSEN, R. Membrane technology in carbon dioxide removal. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 33, n. 5–8, p. 421–428, 1992.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. *In*: **Developments in Clay Science**. [s.l: s.n.]. v. 1p. 1021–1095.

GALIZIA, Michele; CHI, Won Seok; SMITH, Zachary P.; MERKEL, Timothy C.; BAKER, Richard W.; FREEMAN, Benny D. 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. **Macromolecules**, [S. l.], v. 50, n. 20, p. 7809–7843, 2017.

**Gas Separation Membrane Market.** 2022. Disponível em: <<https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/gas-separation-membrane-market-4476>>. Acesso em: 23 set. 2022.

GHASEMI ESTAHBANATI, Ehsan; OMIDKHAH, Mohammadreza; EBADI AMOOGHIN, Abtin. Interfacial Design of Ternary Mixed Matrix Membranes Containing Pebax 1657/Silver-Nanopowder/[BMIM][BF<sub>4</sub>] for Improved CO<sub>2</sub> Separation Performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 9, n. 11, p. 10094–10105, 2017.

GHOSAL, Kanchan; FREEMAN, Benny D. Gas separation using polymer membranes: an overview. **Polymers for Advanced Technologies**, [S. l.], v. 5, n. 11, p. 673–697, 1994.

GHOSH, Subiman; KHASTGIR, D.; BHOWMICK, Anil K.; MUKUNDA, P. .. Thermal degradation and ageing of segmented polyamides. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 67, n. 3, p. 427–436, 2000.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F.; SANIP, S. M.; NG, B. C.; AZIZ, M. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 81, n. 3, p. 243–264, 2011.

GU, Pengcheng; ZHANG, Sai; LI, Xing; WANG, Xiangxue; WEN, Tao; JEHAN, Riffat; ALSAEDI, Ahmed; HAYAT, Tasawar; WANG, Xiangke. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 240, p. 493–505, 2018.

HABERT, Alberto; BORGES, Cristiano; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de Separação Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HABIB, Nitasha; SHAMAIR, Zufishan; TARA, Nain; NIZAMI, Abdul Sattar; AKHTAR, Faheem Hassan; AHMAD, Nasir M.; GILANI, Mazhar Amjad; BILAD, Muhammad Roil; KHAN, Asim Laeeq. Development of highly permeable and selective mixed matrix membranes based on Pebax®1657 and NOTT-300 for CO<sub>2</sub> capture. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 234, n. July 2019, 2020.

HAN, Jiuli; BAI, Lu; YANG, Bingbing; BAI, Yinge; et al. Highly Selective Oxygen/Nitrogen Separation Membrane Engineered Using a Porphyrin-Based Oxygen Carrier. **Membranes**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 115, 2019.

HAYASHI, Jun-ichiro; YAMAMOTO, Masatake; KUSAKABE, Katsuki; MOROOKA, Shigeharu. Simultaneous Improvement of Permeance and Permselectivity of 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride-4,4'-Oxydianiline Polyimide Membrane by Carbonization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 34, n. 12, p. 4364–4370, 1995.

HE, Xuezhong; ARVID LIE, Jon; SHERIDAN, Edel; HÄGG, May-Britt. CO<sub>2</sub> capture by hollow fibre carbon membranes: Experiments and process simulations. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 261–268, 2009.

HERRON, Jeffrey A.; KIM, Jiyong; UPADHYE, Aniruddha A.; HUBER, George W.; MARAVELIAS, Christos T. A general framework for the assessment of solar fuel technologies. **Energy & Environmental Science**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 126–157, 2015.

HIBINO, Toshiyuki; OHYA, Hitoshi. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 45, n. 3, p. 123–132, 2009.

HIGMAN, Christopher; BURGT, Maarten Van der. **Gasification 2nd Edition**. Gulf

Professional Publishing, 2008.

HIMENO, Shuji; TOMITA, Toshihiro; SUZUKI, Kenji; NAKAYAMA, Kunio; YAJIMA, Kenji; YOSHIDA, Shuichi. Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaseous mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 46, n. 21, p. 6989–6997, 2007.

HO, Minh T.; ALLINSON, Guy W.; WILEY, Dianne E. Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using membrane technology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 47, n. 5, p. 1562–1568, 2008.

HO, W. s. Winston; SIRKAR, Kamalesh K. **Membrane Handbook**. Boston, MA: Springer US, 1992.

HOU, Jiamin; WEI, Yanying; ZHOU, Sheng; WANG, Yanjie; WANG, Haihui. Highly efficient H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation via an ultrathin metal-organic framework membrane. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 182, p. 180–188, 2018.

HUANG, Shuyi; SONG, Shuang; ZHANG, Rui; WEN, Tao; et al. Construction of Layered Double Hydroxides/Hollow Carbon Microsphere Composites and Its Applications for Mutual Removal of Pb(II) and Humic Acid from Aqueous Solutions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 12, p. 11268–11279, 2017.

ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. B. Future direction of R and D in carbon membranes for gas separation. **Membrane Technology**, [S. l.], n. 4 APRIL, p. 4–7, 2003.

ISMAIL, Ahmad Fauzi; RANA, Dipak; MATSUURA, Takeshi; FOLEY, Henry C. **Carbon-based Membranes for Separation Processes**. New York, NY: Springer New York, 2011.

JENKINS, Ron; SNYDER, Robert L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. John Wiley & Sons Inc (Verlag), New York, 1996.

JONES, G. K.; MCGHIE, A. R.; FARRINGTON, G. C. Studies of the stability of poly(ethylene oxide) and PEO-based solid electrolytes using thermogravimetry-mass spectrometry. **Macromolecules**, [S. l.], v. 24, n. 11, p. 3285–3290, 1991.

KAMBLE, Ashwin R.; PATEL, Chetan M.; MURTHY, Z. V. P. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 145, n. February, p. 111062, 2021.

KAN, S. Y.; CHEN, B.; WU, X. F.; CHEN, Z. M.; CHEN, G. Q. Natural gas overview for

world economy: From primary supply to final demand via global supply chains. **Energy Policy**, [S. l.], v. 124, n. May 2018, p. 215–225, 2019.

KARGARI, Ali; REZAEINIA, Sheida. State-of-the-art modification of polymeric membranes by PEO and PEG for carbon dioxide separation: A review of the current status and future perspectives. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 84, p. 1–22, 2020.

KARGARI, Ali; TAKHT, Maryam. Carbon Dioxide: Capturing and Utilization. *In: Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction*. [s.l.] : InTech, 2012.

KENTISH, S. E. Polymeric membranes for natural gas processing. *In: Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*. [s.l.] : Elsevier, 2011. p. 339–360.

KENTISH, Sandra; SCHOLES, Colin; STEVENS, Geoff. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. **Recent Patents on Chemical Engineering**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 52–66, 2008.

KIM, Hyo Won; YOON, Hee Wook; YOON, Seon-Mi; YOO, Byung Min; et al. Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes. **Science**, [S. l.], v. 342, n. 6154, p. 91–95, 2013.

KIM, Jae Hoon; HA, Seong Yong; LEE, Young Moo. Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 190, n. 2, p. 179–193, 2001.

KIM, Jeein; PARK, Taejun; CHUNG, Eunhyea. Effect of 2-MeIM/Zn molar ratio on CO<sub>2</sub> permeability of Pebax/ZIF-8 mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science and Research**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 74–84, 2021.

KIM, Taek-Joong; LI, Baoan; HÄGG, May-Britt. Novel fixed-site-carrier polyvinylamine membrane for carbon dioxide capture. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S. l.], v. 42, n. 23, p. 4326–4336, 2004.

LEGGE, N. R.; SCHROEDER, G. H.; SCHROEDER, H. E., Eds. **Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive review**. New York: Hansen Publisher, 1987.

LEUNG, Dennis Y. C.; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, Hao; TUO, Linghan; YANG, Kai; JEONG, Hae Kwon; DAI, Yan; HE, Gaohong; ZHAO, Wei. Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO<sub>2</sub> selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 511, p. 130–142, 2016.

LI, Sipei; LIU, Yang; WONG, Dana A.; YANG, John. Recent Advances in Polymer-Inorganic Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub> Separation. **Polymers**, [S. l.], v. 13, n. 15, p. 2539, 2021.

LIAO, Jiayou; WANG, Zhi; GAO, Chengyun; LI, Shichun; et al. Fabrication of high-performance facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Chemical Science**, [S. l.], v. 5, n. 7, p. 2843–2849, 2014.

LIAO, Jiayou; WANG, Zhi; GAO, Chengyun; WANG, Ming; YAN, Kai; XIE, Xianmei; ZHAO, Song; WANG, Jixiao; WANG, Shichang. A high performance PVAm-HT membrane containing high-speed facilitated transport channels for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 3, n. 32, p. 16746–16761, 2015.

LIN, Haiqing; VAN WAGNER, Elizabeth; FREEMAN, Benny D.; TOY, Lora G.; GUPTA, Raghubir P. Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes. **Science**, [S. l.], v. 311, n. 5761, p. 639–642, 2006.

LIN, Haiqing; YAVARI, Milad. Upper bound of polymeric membranes for mixed-gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 475, p. 101–109, 2015.

LIN, Rijia; VILLACORTA HERNANDEZ, Byron; GE, Lei; ZHU, Zhonghua. Metal organic framework based mixed matrix membranes: an overview on filler/polymer interfaces. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 293–312, 2018.

LIN, Yan-Jun; LI, Dian-Qing; EVANS, David G.; DUAN, Xue. Modulating effect of Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 88, n. 2, p. 286–293, 2005.

LIU, Wei; KING, David; LIU, Jun; JOHNSON, Brad; WANG, Yong; YANG, Zhenguo. Critical material and process issues for CO<sub>2</sub> separation from coal-powered plants. **Jom**, [S. l.], v. 61, n. 4, p. 36–44, 2009.

LIU, Yi; PAN, Jia Hong; WANG, Nanyi; STEINBACH, Frank; LIU, Xinlei; CARO, Jürgen. Remarkably Enhanced Gas Separation by Partial Self-Conversion of a Laminated Membrane to Metal-Organic Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 54, n. 10, p. 3028–3032, 2015.

LIU, Yi; WANG, Nanyi; CAO, Zhengwen; CARO, Jürgen. Molecular sieving through

interlayer galleries. **J. Mater. Chem. A**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 1235–1238, 2014.

LIU, Yuanyuan; LI, Xueqin; QIN, Yun; GUO, Ruili; ZHANG, Jianshu. Pebax–polydopamine microsphere mixed-matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 134, n. 10, p. 1–10, 2017.

LIU, Yutao; WU, Hong; MIN, Luofu; SONG, Shuqing; et al. 2D layered double hydroxide membranes with intrinsic breathing effect toward CO<sub>2</sub> for efficient carbon capture. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 598, p. 117663, 2020.

LU, Peng; LIU, Yi; ZHOU, Tuantuan; WANG, Qiang; LI, Yanshuo. Recent advances in layered double hydroxides (LDHs) as two-dimensional membrane materials for gas and liquid separations. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 567, p. 89–103, 2018.

MALANKOWSKA, Magdalena; CORONAS, Joaquín; EMBAYE, Alula Selomon; MARTÍNEZ-IZQUIERDO, Lidia; TÉLLEZ, Carlos. Poly(ether-block-amide) copolymer membranes in CO<sub>2</sub> separation applications. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 35, n. 21, p. 17085–17102, 2021.

MEINEMA, Harry A.; DIRRIX, Ruud W. J.; BRINKMAN, H. W.; TERPSTRA, Rinse A.; JEKERLE, Jiri; KÖSTERS, P. H. Ceramic membranes for gas separation - Recent developments and state of the art. **InterCeram: International Ceramic Review**, [S. l.], v. 54, n. 2, p. 86–91, 2005.

MESHKAT, Shadi; KALIAGUINE, Serge; RODRIGUE, Denis. Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53(Al) in Pebax® MH-1657 for CO<sub>2</sub> separation. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 200, p. 177–190, 2018.

MESHKAT, Shadi; KALIAGUINE, Serge; RODRIGUE, Denis. Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 235, p. 116150, 2020.

MIYATA, Shigeo. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> and Zn<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 23, n. 5, p. 369–375, 1975.

MOGHADAM, Farhad; PARK, Ho Bum. Two-dimensional materials: an emerging platform for gas separation membranes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [S. l.], v. 20, p. 28–38, 2018.

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht: Springer

Netherlands, 1996.

NAFISI, Vajihah; HÄGG, May-Britt. Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 459, p. 244–255, 2014.

NIK, Omid Ghaffari; CHEN, Xiao Yuan; KALIAGUINE, Serge. Amine-functionalized zeolite FAU/EMT-polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 379, n. 1–2, p. 468–478, 2011.

NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, [S. l.], v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OKAMOTO, Ken-ichi; FUJI, Masafumi; OKAMYO, Shuusaku; SUZUKI, Hajime; TANAKA, Kazuhiro; KITA, Hidetoshi. Gas permeation properties of poly(ether imide) segmented copolymers. **Macromolecules**, [S. l.], v. 28, n. 20, p. 6950–6956, 1995.

OTHMAN, M. R.; TAN, S. C.; BHATIA, S. Separability of carbon dioxide from methane using MFI zeolite–silica film deposited on gamma-alumina support. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 121, n. 1–3, p. 138–144, 2009.

**Overview of Greenhouse Gases**. 2022. Disponível em : < <https://www.epa.gov/> >. Acesso em: 10 ago. 2022.

PANDEY, Pratibha; CHAUHAN, R. S. Membranes for gas separation. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [S. l.], v. 26, n. 6, p. 853–893, 2001.

PAZANI, Farhang; AROUJALIAN, Abdolreza. Enhanced CO<sub>2</sub>-selective behavior of Pebax-1657: A comparative study between the influence of graphene-based fillers. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 81, n. December 2019, p. 106264, 2020.

PENG, Yuan; LI, Yanshuo; BAN, Yujie; JIN, Hua; JIAO, Wenmei; LIU, Xinlei; YANG, Weishen. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes. **Science**, [S. l.], v. 346, n. 6215, p. 1356–1359, 2014.

PETERSSON, Anneli; WELLINGER, Arthur. Biogas upgrading technologies–developments and innovations. **IEA bioenergy**, [S. l.], p. 20, 2009.

POSHUSTA, Joseph C.; TUAN, Vu A.; FALCONER, John L.; NOBLE, Richard D. Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 37, n. 10, p. 3924–3929, 1998.

PRADHAN, S.; COSTA, F. R.; WAGENKNECHT, U.; JEHNICHEN, D.; BHOWMICK, A. K.; HEINRICH, G. Elastomer/LDH nanocomposites: Synthesis and studies on nanoparticle dispersion, mechanical properties and interfacial adhesion. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 44, n. 10, p. 3122–3132, 2008.

RAFIQ, Sikander; DENG, Liyuan; HÄGG, May-Britt. Role of Facilitated Transport Membranes and Composite Membranes for Efficient CO<sub>2</sub> Capture - A Review. **ChemBioEng Reviews**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 68–85, 2016.

RAHMAN, Md Mushfequr; FILIZ, Volkan; SHISHATSKIY, Sergey; ABETZ, Clarissa; NEUMANN, Silvio; BOLMER, Sabrina; KHAN, Muntazim Munir; ABETZ, Volker. PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 437, p. 286–297, 2013.

RAMARAJ, B.; JAISANKAR, S. N. Thermal and Morphological Properties of Poly(vinyl alcohol) and Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 733–738, 2008.

RAO, Kottapalli Koteswara; GRAVELLE, Monique; VALENTE, Jaime Sanchez; FIGUERAS, François. Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 173, n. 1, p. 115–121, 1998.

ROBESON, Lloyd M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 62, n. 2, p. 165–185, 1991.

ROBESON, Lloyd M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 2008.

RODENAS, Tania; LUZ, Ignacio; PRIETO, Gonzalo; SEOANE, Beatriz; MIRO, Hozanna; CORMA, Avelino; KAPTEIJN, Freek; LLABRÉS I XAMENA, Francesc X.; GASCON, Jorge. Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. **Nature Materials**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 48–55, 2015.

RUI, Zebao; JAMES, Joshua B.; KASIK, Alexandra; LIN, Y. S. Metal-organic framework membrane process for high purity CO<sub>2</sub> production. **AIChE Journal**, [S. l.], v. 62, n. 11, p. 3836–3841, 2016.

SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F. Carbon hollow fiber membranes derived from PEI/PVP for gas separation. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 80, n. 3, p. 541–548, 2011.

SANAEPUR, Hamidreza; MASHHADIKHAN, Samaneh; MARDASSI, Ghassem; EBADI AMOOGHIN, Abtin; VAN DER BRUGGEN, Bart; MOGHADASSI, Abdolreza. Aminosilane cross-linked poly ether-block-amide PEBAX 2533: Characterization and CO<sub>2</sub> separation properties. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 36, n. 8, p. 1339–1349, 2019.

SAYARI, Abdelhamid; BELMABKHOUT, Youssef; SERNA-GUERRERO, Rodrigo. Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 171, n. 3, p. 760–774, 2011.

SCHOLES, Colin A.; CHEN, George Q.; LU, Hiep T.; KENTISH, Sandra E. Crosslinked PEG and PEBAX membranes for concurrent permeation of water and carbon dioxide. **Membranes**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 1–10, 2015.

SELYANCHYN, Roman; ARIYOSHI, Miho; FUJIKAWA, Shigenori. Thickness Effect on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation in Double Layer Pebax-1657®/PDMS Membranes. **Membranes**, [S. l.], v. 8, n. 4, 2018.

SHANG, Shanshan; HANIF, Aamir; SUN, Mingzhe; TIAN, Yuanmeng; OK, Yong Sik; YU, Iris K. M.; TSANG, Daniel C. W.; GU, Qinfen; SHANG, Jin. Novel M (Mg/Ni/Cu)-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides synthesized by aqueous miscible organic solvent treatment (AMOST) method for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 373, n. October 2018, p. 285–293, 2019.

SHARMA, Pankaj; KIM, Young Jin; KIM, Min Zy; ALAM, Syed Fakhar; CHO, Churl Hee. A stable polymeric chain configuration producing high performance PEBAX-1657 membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Nanoscale Advances**, [S. l.], v. 1, n. 7, p. 2633–2644, 2019.

SHARMA, Sumeet K.; KUSHWAHA, Pushpendra K.; SRIVASTAVA, Vivek K.; BHATT, Sharad D.; JASRA, Raksh V. Effect of Hydrothermal Conditions on Structural and Textural Properties of Synthetic Hydrotalcites of Varying Mg/Al Ratio. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 46, n. 14, p. 4856–4865, 2007.

SHARMA, Ulka; TYAGI, Beena; JASRA, Raksh. V. Synthesis and Characterization of Mg–Al–CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide for CO<sub>2</sub> Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 47, n. 23, p. 9588–9595, 2008.

SHEKHAWAT, Dushyant; LUEBKE, David R.; PENNLINE, Henry W. **A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes: A Topical Report** U.S. Dept. Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV (United States).

SHETH, Jignesh P.; XU, Jiannong; WILKES, Garth L. Solid state structure–property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX® thermoplastic elastomers. **Polymer**, [S.

l.], v. 44, n. 3, p. 743–756, 2003.

SONGOLZADEH, Mohammad; SOLEIMANI, Mansooreh; TAKHT RAVANCHI, Maryam; SONGOLZADEH, Reza. Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. **The Scientific World Journal**, [S. l.], v. 2014, n. Figure 1, p. 1–34, 2014.

SPILLMAN, Robert. Economics of gas separation membrane processes. **Membrane Science and Technology**, [S. l.], v. 2, n. C, p. 589–667, 1995.

SUN, Luyi; BOO, Woong J.; BROWNING, Robert L.; SUE, Hung-Jue; CLEARFIELD, Abraham. Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Layer Structure. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 17, n. 23, p. 5606–5609, 2005.

SUTRISNA, Putu Doddy; SAVITRI, Emma. High gas permeability of nanoZIF-8/polymer-based mixed matrix membranes intended for biogas purification. **Journal of Polymer Engineering**, [S. l.], v. 40, n. 6, p. 459–467, 2020.

TAKHT RAVANCHI, Maryam; KAGHAZCHI, Tahereh; KARGARI, Ali. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, [S. l.], v. 235, n. 1–3, p. 199–244, 2009.

THEISS, Frederick L.; AYOKO, Godwin A.; FROST, Ray L. Thermogravimetric analysis of selected layered double hydroxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 112, n. 2, p. 649–657, 2013.

TIN, Pei Shi; CHUNG, Tai Shung; LIU, Ye; WANG, Rong. Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide. **Carbon**, [S. l.], v. 42, n. 15, p. 3123–3131, 2004.

TONG, Zi; HO, W. S. Winston. Facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub> separation and capture. **Separation Science and Technology**, [S. l.], v. 52, n. 2, p. 156–167, 2017.

WANG, Jie; PENG, Feng; WU, Xiaolin; WANG, Donghui; ZHENG, Ao; CAO, Lingyan; YU, Chunhua; LIU, Xuanyong; JIANG, Xinquan. Biocompatibility and bone regeneration of PEO/Mg-Al LDH-coated pure Mg: na in vitro and in vivo study. **Science China Materials**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 460–473, 2021. a.

WANG, Qiang; O'HARE, Dermot. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 112, n. 7, p. 4124–4155, 2012.

WANG, Qiang; O'HARE, Dermot. Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 49, n. 56, p. 6301, 2013.

WANG, Ru-Min; ZHENG, Shui-Rong; ZHENG, Ya-Ping. Matrix materials. *In: Polymer Matrix Composites and Technology*. [s.l.] : Elsevier, 2011. p. 101–548.

WANG, Yanan; ZHANG, Ning; WU, Hong; REN, Yanxiong; et al. Exfoliation-free layered double hydroxides laminates intercalated with amino acids for enhanced CO<sub>2</sub> separation of mixed matrix membrane. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 618, n. July 2020, p. 118691, 2021. b.

WANG, Zhongying; MI, Baoxia. Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Nanosheets. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 51, n. 15, p. 8229–8244, 2017.

WARD, William J.; ROBB, Walter L. Carbon Dioxide-Oxygen Separation: Facilitated Transport of Carbon Dioxide across a Liquid Film. **Science**, [S. l.], v. 156, n. 3781, p. 1481–1484, 1967.

WU, Hong; LI, Xueqin; LI, Yifan; WANG, Shaofei; GUO, Ruili; JIANG, Zhongyi; WU, Chan; XIN, Qingping; LU, Xia. Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 465, p. 78–90, 2014.

XIAO, Youchang; LOW, Bee Ting; HOSSEINI, Seyed Saeid; CHUNG, Tai Shung; PAUL, Donald Ross. The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO<sub>2</sub> removal from natural gas—A review. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 34, n. 6, p. 561–580, 2009.

XIE, Ke; FU, Qiang; QIAO, Greg G.; WEBLEY, Paul A. **Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO<sub>2</sub> capture**. **Journal of Membrane Science** Elsevier B.V., , 2019.

XOMERITAKIS, G.; TSAI, C. Y.; JIANG, Y. B.; BRINKER, C. J. Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 341, n. 1–2, p. 30–36, 2009.

YANG, Hongqun; XU, Zhenghe; FAN, Maohong; GUPTA, Rajender; SLIMANE, Rachid B.; BLAND, Alan E.; WRIGHT, Ian. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 14–27, 2008.

YANG, Zhong-zhu; WEI, Jing-jing; ZENG, Guang-ming; ZHANG, Hua-qing; TAN, Xiao-fei; MA, Chi; LI, Xue-cheng; LI, Zi-hao; ZHANG, Chang. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO<sub>2</sub>. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 386, p. 154–182, 2019.

YORO, Kelvin O.; DARAMOLA, Michael O. **CO<sub>2</sub> emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2020.

YU, Cheng-Hsiu; HUANG, Chih-Hung; TAN, Chung-Sung. A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, [S. l.], v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.

YU, Jingfang; WANG, Qiang; O'HARE, Dermot; SUN, Luyi. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 46, n. 19, p. 5950–5974, 2017.

YU, Yeong Chool; JO, Won Ho; LEE, Moo Sung. Segmented block copolyetheramides based on nylon 6 and polyoxypropylene. III. SAXS analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 64, n. 11, p. 2155–2163, 1997.

ZHANG, Kai; XU, Zhi; LU, Ji; TANG, Zhi; ZHAO, Hui; GOOD, David; WEI, Ming. Potential for Layered Double Hydroxides-Based, Innovative Drug Delivery Systems. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 15, n. 5, p. 7409–7428, 2014.

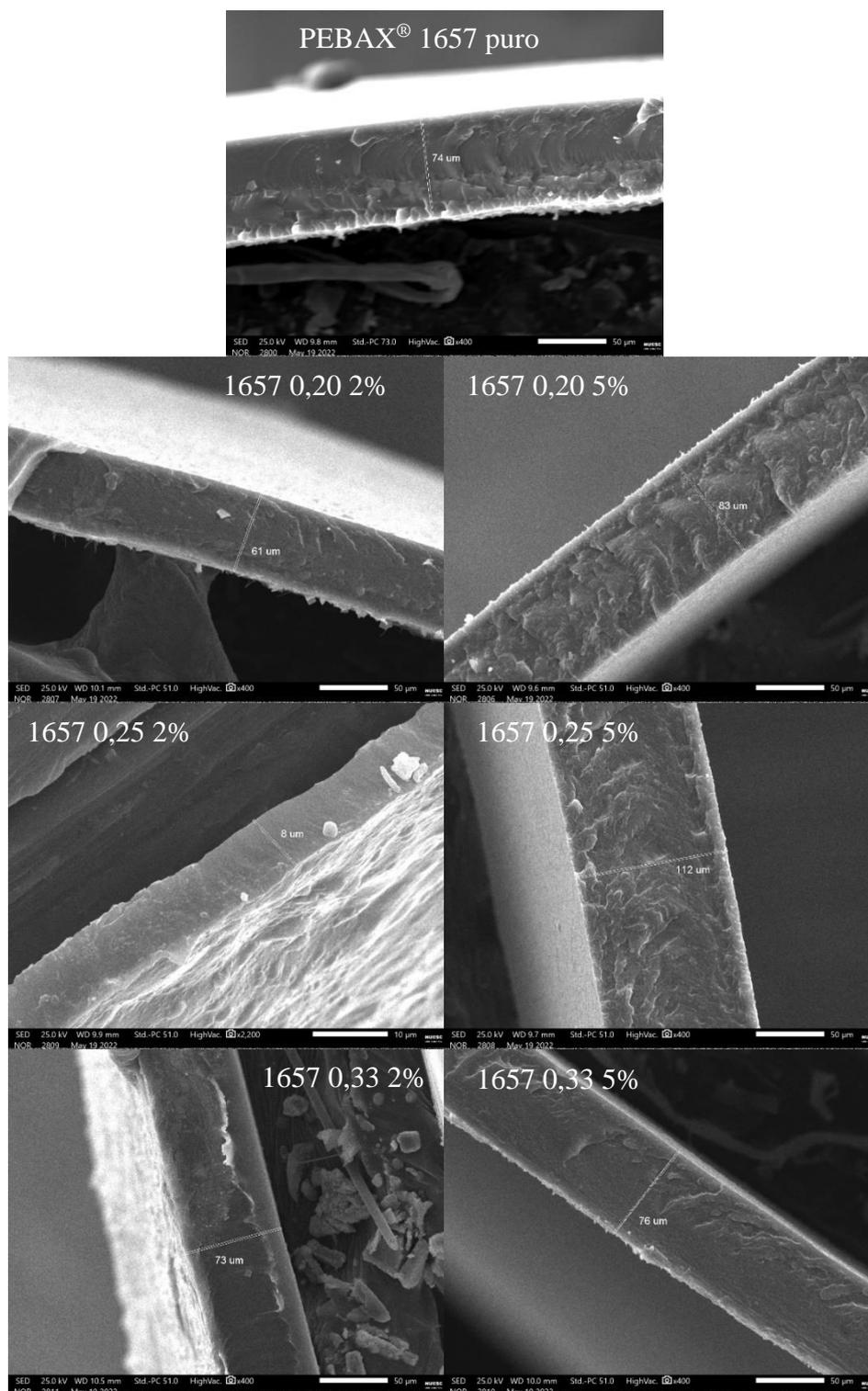
ZHANG, Ning; WU, Hong; LI, Fuchao; DONG, Shuyu; et al. Heterostructured filler in mixed matrix membranes to coordinate physical and chemical selectivities for enhanced CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 567, p. 272–280, 2018.

ZHANG, Qian; ZHOU, Ming; LIU, Xiufeng; ZHANG, Baoquan. Pebax/two-dimensional MFI nanosheets mixed-matrix membranes for enhanced CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 636, n. March, p. 119612, 2021.

ZHANG, Yadong; SHI, Qi; LIU, Yuzhen; WANG, Yunhui; MENG, Zhaoshun; XIAO, Chuanyun; DENG, Kaiming; RAO, Dewei; LU, Ruifeng. Hexagonal Boron Nitride with Designed Nanopores as a High-Efficiency Membrane for Separating Gaseous Hydrogen from Methane. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 119, n. 34, p. 19826–19831, 2015.

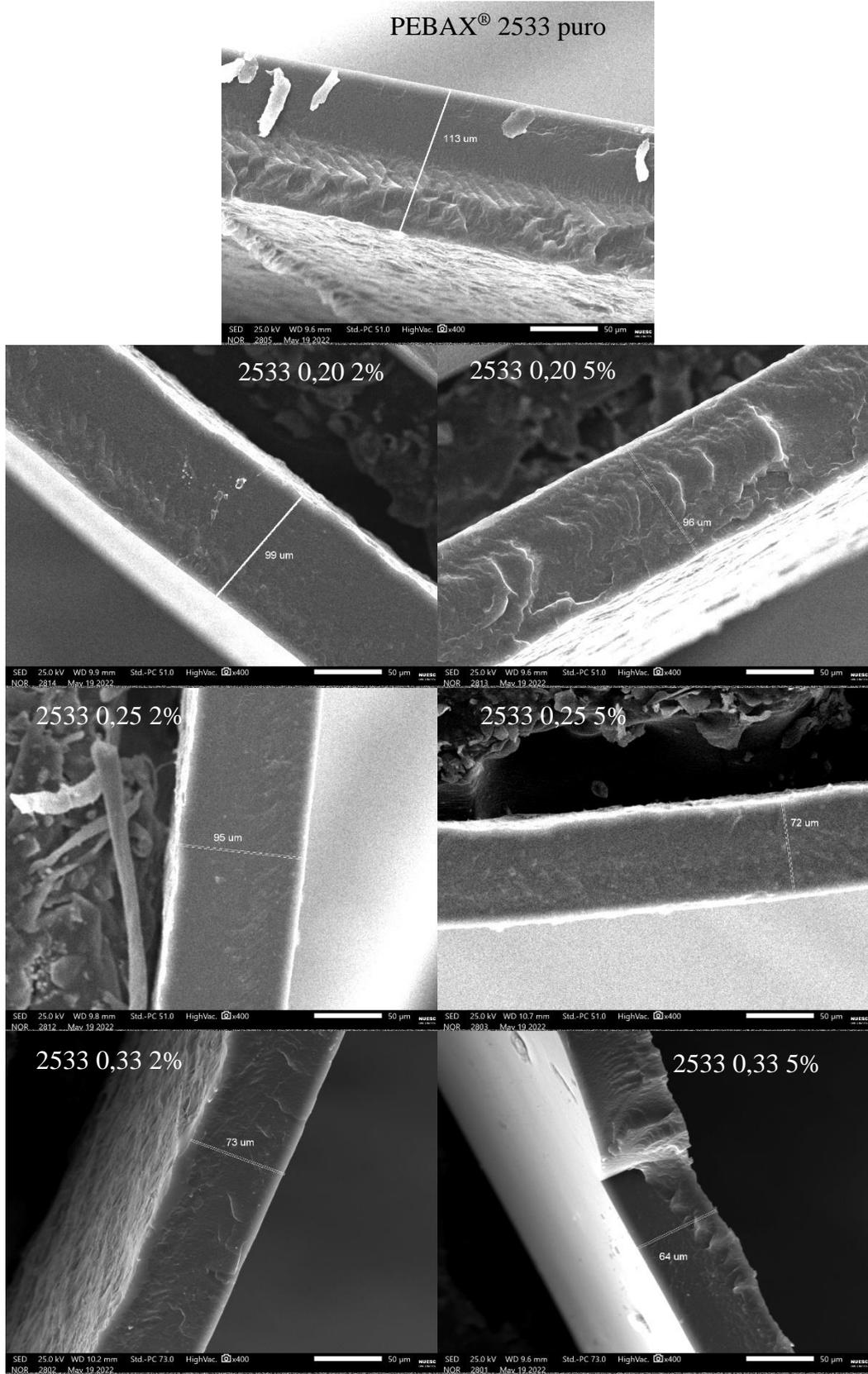
ZOPPI, Rita Aparecida; SOARES, Claudia Garcia Azevedo. Hybrids of poly(ethylene oxide-b-amide-6) and ZrO<sub>2</sub> Sol-gel: Preparation, characterization, and application in processes of membranes separation. **Advances in Polymer Technology**, [S. l.], v. 21, n. 1, p. 2–16, 2002.

## APÊNDICE A – Imagens de cortes transversais para espessura dos filmes



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

\*A imagem do filme 1657 0,25 2% não representa a espessura dos recortes utilizados para os testes e caracterizações neste trabalho. Houve um equívoco ao recortar um fragmento do filme para a imagem MEV, e foi recortado uma pequena região onde a espessura ficou muito fina. No geral, a espessura dos filmes utilizados não difere muito dos demais.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

**APÊNDICE B** – Valor médio das espessuras dos filmes usados nos ensaios de permeação em cada Célula

	<b>Célula 1</b>		<b>Célula 2</b>
	Membrana 1	Membrana 2	Membrana 3
<b>PEBAX® 1657 puro</b>	0,074	0,061	0,111
<b>1657 0,20 2%</b>	0,072	0,092	-
<b>1657 0,25 2%</b>	0,097	0,129	0,117
<b>1657 0,33 2%</b>	0,095	0,127	0,091
<b>1657 0,20 5%</b>	0,105	0,077	-
<b>1657 0,25 5%</b>	0,096	0,098	-
<b>1657 0,33 5%</b>	0,075	0,094	0,085

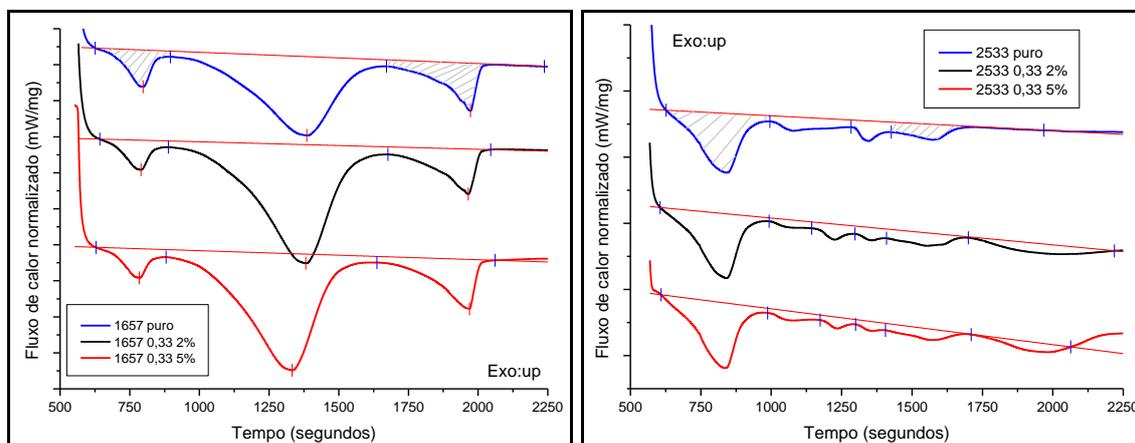
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

### APÊNDICE C – Cálculos para a análise de entalpia de fusão pelo DSC:

1º: Dividir o fluxo de calor pela massa da amostra

$$= \frac{\text{Fluxo de calor (mW)}}{\text{massa (mg)}}$$

2º: Plotar pelo tempo (segundos)

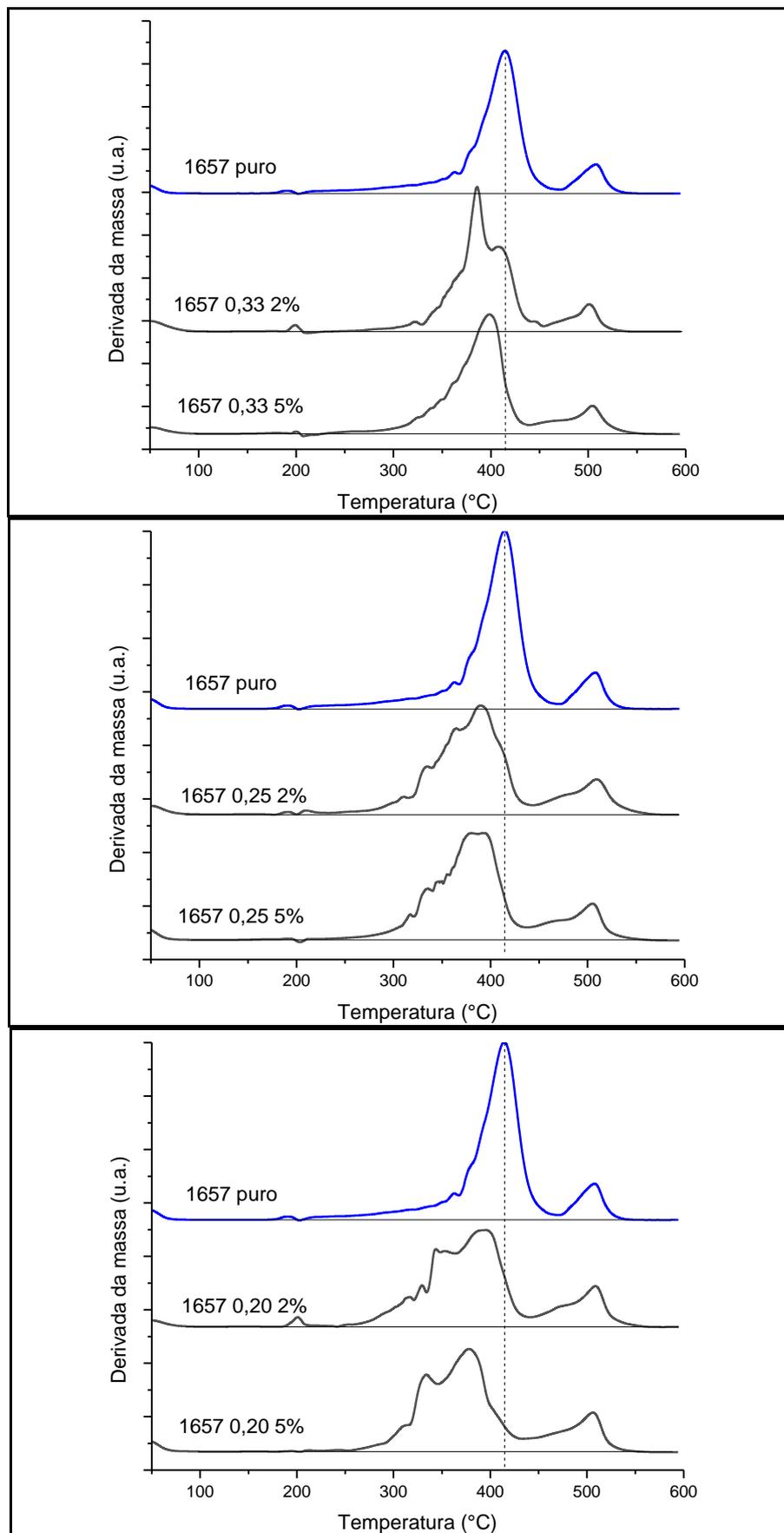


Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

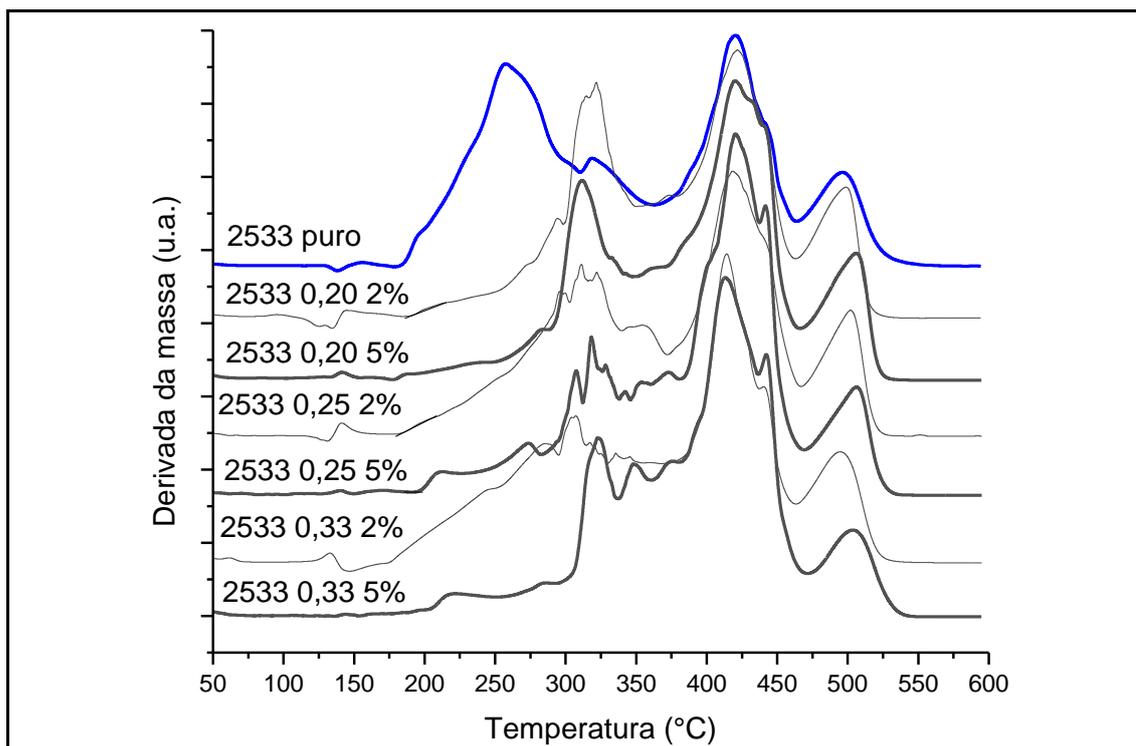
3º: Obter a área dos picos correspondentes ao poliéster e a poliamida, que correspondem a entalpia de fusão (Feito no software: OriginPro 8.5/regra do trapézio é usado para obtenção da área).

$$\text{Unidade de área: } \left(\frac{J}{s.g}\right) * (s) = \frac{J}{g}$$

## APÊNDICE D – Derivadas das análises termogravimétricas dos filmes fabricados:



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.