

PREPARO DE MEMBRANA DE POLI(VINIL ÁLCOOL) COM NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA SEPARAÇÃO DE OLEFINAS/PARAFINAS

J. H. FUJIYAMA-NOVAK¹, J. JATOBÁ², L.M. ALMEIDA² e A.C.HABERT¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química/COPPE

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

E-mail para contato: jane@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – O processo de separação com membranas é potencialmente uma alternativa econômica para separação de olefinas e parafinas, que atualmente emprega a destilação criogênica de alta demanda energética. Nanopartículas de carbono apresentam ligações pi e podem aumentar a afinidade das olefinas com a membrana. Neste estudo foram sintetizadas membranas densas de poli (vinil álcool) com nanopartículas de duas geometrias diferentes: nanopartículas de carbono esféricas (NpC) e nanotubos de carbono (NTC). Foram empregados o glutaraldeído como agente reticulante e β -ciclodextrina (β -CD) como dispersante. O teste de inchamento indicou que a reticulação não foi afetada pela presença das nanopartículas. As análises de microscopia eletrônica mostraram que o grau de dispersão das NpC foi maior na presença de β -CD. Testes de permeação indicaram que a seletividade para propeno aumenta com a adição das nanocargas, contudo a permeabilidade dos gases depende do tipo de nanopartículas de carbono

1. INTRODUÇÃO

Olefinas leves como eteno e propeno são insumos de alto valor agregado utilizados para a manufatura de diversos polímeros, sendo seus principais processos de obtenção os craqueamentos catalítico e a vapor de hidrocarbonetos, seguidos de separações envolvendo alto consumo energético. Os processos de separação por membranas (PSM) se mostram como uma alternativa devido a maior facilidade de operação, menor custo capital e elevada eficiência energética. Na literatura (Pinnau e Toy, 2001; Park *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2004), resultados promissores para a separação de olefinas/parafinas são descritos em processos que envolvem membranas de transporte facilitado. Este tipo de membrana contém metais ou nanopartículas, que possuem afinidade por apenas um dos componentes da mistura, tornando mais eficaz o transporte deste componente através da mesma. No caso das nanopartículas há uma interação com o permeante devido à presença de sítios adsorvedores ou devido à formação de complexo com ligações duplas de gases insaturados. Trabalhos em anos recentes do Lab de Processos de Separação com Membranas/COPPE também mostraram o potencial de nanopartículas de prata impregnando matrizes de poliuretanas na separação propeno/propano (Pollo, 2008).

O transporte através de uma membrana de matriz mixta (MMM) ocorre devido às diferenças de solubilidade e de mobilidade dos permeantes nos materiais que constituem a membrana (Baker e Wijmans, 1995). Na pesquisa aqui conduzida, o componente inorgânico é constituído de nanoesferas de carbono ou de nanotubos de carbono (CNTs), cuja superfície e interstícios dos agregados formados podem interagir com o componente presente na corrente. Alguns trabalhos citam o uso de CNTs e fullerenos para aplicações em adsorbentes (Valcárcel *et. al.*, 2008). Maior dispersão de CNTs em polímeros foi observada usando surfactantes como quitosana para separação de CO₂ e CH₄ com membranas (Aaron *et. al.*, 2010). Sanip *et. al.* (2011) observaram aumento de permeabilidade de CO₂ em corrente de CH₄ em membrana de matrix mixta com CNTs e beta-ciclodextrina.

No caso da separação de olefinas/parafinas a principal interação formada é uma fraca complexação π - π que ocorre devido à distribuição de sítios receptores de elétrons que as nanopartículas de carbono disponibilizam para as olefinas. Isso favorece a afinidade entre elas e o conseqüente transporte das olefinas pela membrana. Ao mesmo tempo, por se tratar de forças dispersivas não há um grande retardo na passagem das moléculas pela matriz polimérica. Peng *et al.* (2007) registraram que o uso de nanopartículas em carbono pode aumentar simultaneamente a permeabilidade e a seletividade na separação de olefina/parafina. Beta-ciclodextrina foi o compatibilizante utilizado em processo de separação de benzeno e ciclo-hexano por pervaporação com membranas de CNTs/PVA (Ramos, 2012).

O objetivo deste trabalho é o estudo e otimização de preparação de membranas compósitas com adição de nanopartículas de carbono visando melhor desempenho na separação olefinas/parafinas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1.1. Preparo e Caracterização das Membranas

Baseando-se no trabalho de Peng *et al.* (2007) utilizou-se neste trabalho álcool poli-vinílico (PVA) como matriz polimérica e β -ciclodextrina (β -CD) para obter uma dispersão mais homogênea das NpC (carvão ativo 99% US Research Nanomaterials Inc.) ou NTC (nanotubos multi-camadas, Sigma-Aldrich Chemical Company Inc) em uma mistura de proporção 1:30 NpC: β -CD ou 1:30 NTC: β -CD. A mistura sólida foi colocada em um gral e macerada com o auxílio de um pistilo por 2 horas, depois o pó era seco por 24h a 75°C. O álcool polivinílico (PVA) inicialmente foi dissolvido em água destilada a uma temperatura de 98°C por 24 horas. Nesta etapa foram produzidas soluções de 2,0; 4,5 e 8,0% p/p de PVA. Adicionou-se à mistura de β -CD/NpC ou β -CD/NTC à solução de PVA que era submetida à agitação ultrassônica por 15 minutos e posterior agitação magnética. Acrescentou-se também glutaraldeído, o agente reticulante, e HCl concentrado, este último o catalisador, para promover a reticulação do PVA. A mistura permaneceu sob leve agitação por determinado tempo e depois ela foi transferida para placas de Petri. Elas foram secas à temperatura ambiente por 48h e logo após a 70°C por 3h. O teor de NpC e NTC foi de 0,26% e 0,92% p/p. Membranas contendo apenas PVA seguindo o mesmo procedimento foram feitas para comparação. Membranas compostas também foram preparadas através de um revestimento da solução de PVA/ β -CD/NTC sobre um suporte comercial de ultrafiltração de polietersulfona (PES, Sterlitech Corp.)

Os testes de sorção foram efetuados através da pesagem das membranas de PVA antes e após 48h de imersão em água à temperatura ambiente. As membranas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV Fei, Quanta 200), Análise Termogravimétrica (TGA Perkin Elmer, Pyris 1) com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e corrente de N_2 na vazão de $22\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Calorimetria Diferencial de Varredura (Perkin Elmer Diamond DSC) e Permeação de Gases (PG) equipado com miliamperímetro (ECB), transdutor de pressão (Cole Parmer) e micro-CG (Micro Gas Chromatograph CP 4900 Varian).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização dos Filmes de PVA e Nanopartículas de Carbono

A imersão de membranas de PVA em água causa sorção da mesma e inchamento. Este fenômeno está diretamente relacionado com o grau de reticulação. Um maior inchamento indica um menor número de ligações intermoleculares. Nas tabelas 1 e 2 pode-se observar que a adição dos aditivos não modificou significadamente o grau de inchamento. Já o teor de PVA na solução inicial que origina a membrana tem um efeito maior na reticulação.

Tabela 1 – Grau de Inchamento das Membranas Densas com Nanopartículas de Carbono e/ou β -Ciclodextrina

Membrana	Teor de PVA na sol. aquosa (% p/p)	Teor de NpC em PVA (% p/p)	Grau de Inchamento (%)
PVA puro	4,5	0	103
PVA/NpC	4,5	0,92	101
PVA/ β -CD (*)	4,5	0	96
PVA/NpC/ β -CD	4,5	0,92	100

(*) Teor de β -ciclodextrina em relação à PVA: 27 % p/p

Tabela 2 – Grau de Inchamento das Membranas Densas com Nanopartículas de Carbono e β -Ciclodextrina

Membrana	Teor de PVA na sol. aquosa (% p/p)	Teor de NpC em PVA (% p/p)	Grau de Inchamento (%)
PVA puro	4,5	0	103
PVA/NpC/ β -CD	4,5	0,92	100
PVA puro	8,0	0	77
PVA/NpC/ β -CD	8,0	0,26	83

Os resultados de inchamento das Tabelas 1 e 3 confirmam que a adição de nanopartículas de carbono, no teor de 0,92%, sejam nanopartículas esféricas amorfas ou nanotubos de carbono não modifica a densidade de reticulação do PVA. Portanto os efeitos observados neste trabalho são atribuídos exclusivamente à presença das nanopartículas de carbono.

Tabela 3 – Grau de Inchamento das Membranas Densas com Nanotubos de Carbono

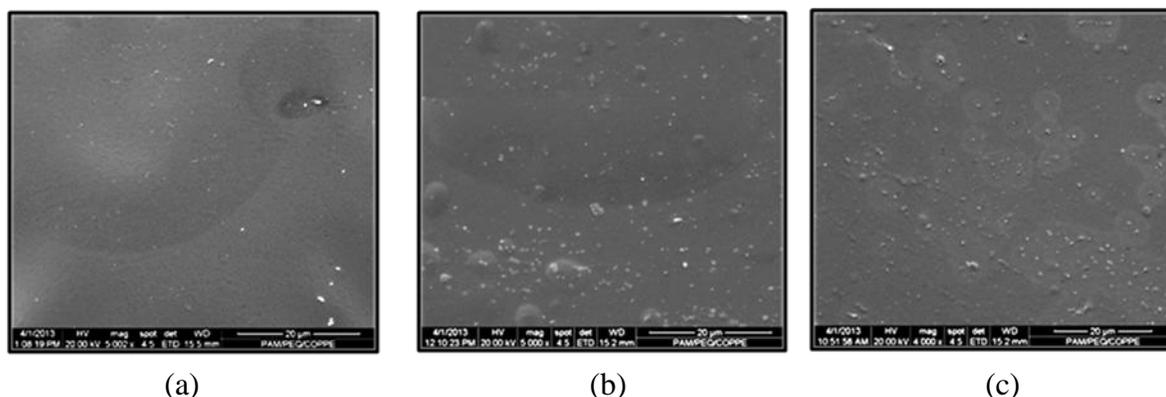
Membrana	Teor de PVA na sol. aquosa (% p/p)	Teor de NTC em PVA (% p/p)	Grau de Inchamento (%)
PVA puro	2,0	0,92	107
PVA/NpC/ β -CD	2,0	0,92	104

Foram efetuados testes de degradação térmica das amostras descritas acima, e as temperaturas de degradação da matriz polimérica não sofreram alterações significativas com a incorporação das nanopartículas de carbono. Já as análises de DSC apresentadas na Tabela 4 indicam que a membrana de PVA/NpC/ β -CD apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) superior à do polímero puro, provavelmente devido à redução do espaço intermolecular com a presença das nanopartículas. Com relação à temperatura de fusão (T_m) e calor de fusão, não foi possível detectar mudanças relevantes.

 Tabela 4 – Propriedades Térmicas (T_m , T_g e calor de fusão) de membranas

Membrana	T_g ($^{\circ}$ C)	T_m ($^{\circ}$ C)	ΔH (fusão) (J/g)
PVA puro	82,6	221,1	57,5
PVA/NpC/ β -CD	88,2	218,9	56,6

As superfícies das membranas densas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e na sequência abaixo (Figura 1) pode-se observar que a morfologia das membranas com a presença dos aditivos foi alterada. Na Figura 1-b, as fotomicrografias indicam a presença das nanopartículas de carbono amorfos na superfície, com a ocorrência de aglomerados. As dimensões destes aglomerados são reduzidas na presença de β -ciclodextrina. Dessa forma verificou-se que a adição de β -CD melhora a compatibilidade das nanopartículas de carbono com a matriz polimérica.


 Figura 1 – Fotografias das superfícies das membranas de (a) PVA puro (b) PVA com NpC e (c) PVA com NpC e β -CD obtidas com magnificação de 5000x

A morfologia dos filmes com nanotubos de carbono também foi investigada por MEV e na Figura 2 é possível ver as superfícies das amostras de filmes de PVA e PVA/NTC/ β -CD. Como o aumento é o mesmo nas figuras 2-a e 2-b, não se verificou a presença de aglomerados na superfície do

filme com o agente dispersante e nanotubos de carbono, como vistos nas figuras 1-b e 1-c. Aparentemente os nanotubos de carbono se dispersam melhor que as nanopartículas esféricas em PVA. Essas análises foram efetuadas em amostras de membranas compostas, com camada densa de PVA ou PVA/CNT/ β -CD suportadas em membrana microporosa de PES. A fotomicrografia da seção transversal da Figura 2-c indica que a pele tem uma espessura de cerca de 10 μ m.

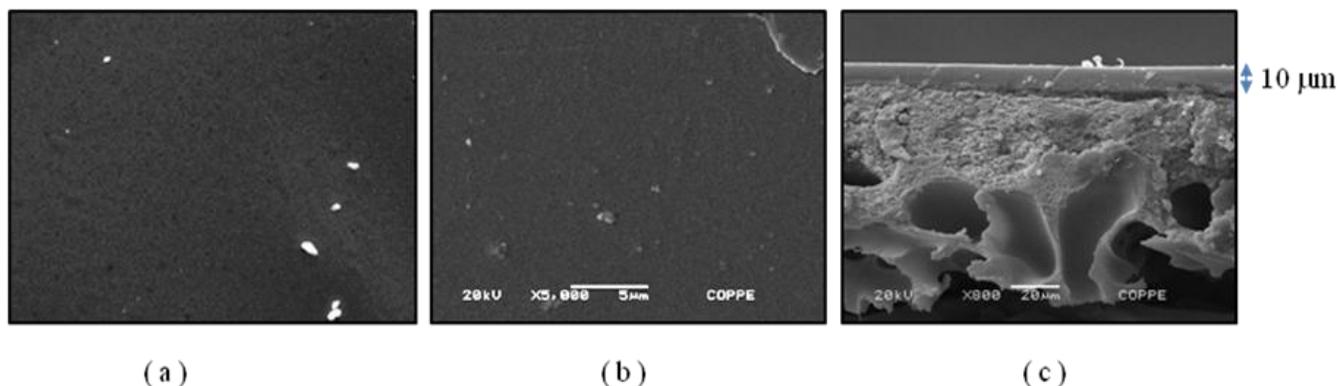


Figura 2 – Fotografias da (a) superfície de PVA puro (b) superfície de PVA/NT/ β -CD (c) da seção transversal de PVA/NTC/ β -CD (suporte de PES) obtidas com magnificação de 5000x

3.2 – Permeabilidade das Membranas com Nanopartículas

As membranas foram caracterizadas quanto as suas propriedades de transporte utilizando a permeação dos gases propano e propeno para determinação das seletividades ideal e de misturas 50/50. A Tabela 5 mostra os valores de permeabilidade e seletividade ideal de gases para as membranas densas de PVA preparadas a partir de soluções de PVA com duas concentrações diferentes e seus respectivos nanocompósitos. Com relação aos filmes obtidos a partir da solução a 4,5% de PVA, a inclusão de NpC e β -CD provocou uma redução na permeabilidade dos gases puros e seletividade. Mesma conclusão é obtida quando se compara o sistema preparado a partir da solução de PVA a 8%. Também é verificado na tabela que o sistema mais reticulado, a partir de PVA a 8%, apresentou uma redução na permeabilidade, mas a seletividade mantém-se constante. É possível constatar que as nanopartículas de carbono esféricas funcionam como uma barreira física ao transporte dos gases.

Tabela 5: Valores de permeabilidade ao propano e propeno e seletividade ideal de propeno ($\Delta p = 4$ bar e $T = 25^{\circ}\text{C}$)

Teor PVA na sol. Polimérica (% p/p)	Teor NpC em PVA (% p/p)	Permeabilidade C_3H_8 (Barrer)	Permeabilidade C_3H_6 (Barrer)	Seletividade $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$
4,5	0	21,7	19,1	0,9
4,5	0,92	6,47	2,94	0,5
8	0	8,89	8,41	0,9
8	0,26	0,24	0,19	0,8

Entretanto, para uma mistura de 50/50 propeno/propano, a seletividade da membrana de PVA/NpC/ β -CD apresentou uma inesperada inversão. A preferência original à passagem de propano (seletividade ideal a propeno de 0,5) perde para o propeno, que na mistura com propano permeia preferencialmente pela membrana de matriz mista, registrando seletividade de 1,3 (Tabela 6).

Tabela 6: Valores de permeabilidade a mistura propano/propeno 50:50 e seletividade de propeno ($\Delta p = 8$ bar e $T = 25^\circ\text{C}$) com membranas densas de PVA e PVA/ β CD/nanopartículas de carbono

Membrana	Teor PVA na sol. Polimérica (p/p)	Permeabilidade da mistura (Barrer)	Seletividade $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$
PVA puro	4,5	21,5	1,04
PVA + β CD + NpC	4,5	5,5	1,32

Para avaliação das membranas compostas de PVA, nanotubos de carbono e β -ciclodextrina, realizou-se a determinação das propriedades de transporte diretamente com a mistura 50/50 propano/propeno (Tabela 7). Na presença dessas nanocargas de carbono e dispersante verificou-se também um aumento da seletividade quando a permeabilidade do propeno teve um aumento em comparação com a permeabilidade do propano. Neste caso, a permeabilidade da mistura aumentou, resultado diferente do encontrado com a membrana de PVA e nanopartículas de carbono esféricas.

Tabela 7: Valores de permeabilidade a mistura propano/propeno 50:50 e seletividade de propeno ($\Delta p = 8$ bar e $T = 25^\circ\text{C}$) com membranas compostas de PVA e PVA/ β CD/nanotubos de carbono

Membrana	Teor PVA na sol. Polimérica (p/p)	Permeabilidade da mistura (Barrer)	Seletividade $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$
PVA puro	2,0	1,11	0,95
PVA + β CD + NTC	2,0	1,82	1,19

Com estes resultados preliminares, é possível sugerir que o transporte de membranas de PVA com incorporação de diferentes nanopartículas de carbono (nanoesferas e nanotubos) possa ser regido por mecanismos distintos de permeação. Para facilitar a apresentação desta hipótese, a Figura 3 ilustra o gráfico de seletividade normalizada em função dos valores normalizados de permeabilidade oriundos das Tabelas 6 e 7. Claramente vê-se que o mecanismo de transporte nas membranas com nanopartículas esféricas de carbono é típico de sorção-difusão, pois o aumento da seletividade só foi alcançado com a redução da permeabilidade. Contudo para a membrana preparada com nanotubos de carbono, essa membrana apresentou aumentos de seletividade e permeabilidade. Desse modo, o transporte facilitado de propeno, regido pela interação da dupla ligação com as nanotubos de carbono, fica sugerido com consequência da incorporação dessas nanopartículas. Os efeitos de geometria, densidade de ligações dupla e grau de dispersão das nanopartículas podem ser alguns dos fatores responsáveis pela diferença de comportamento.

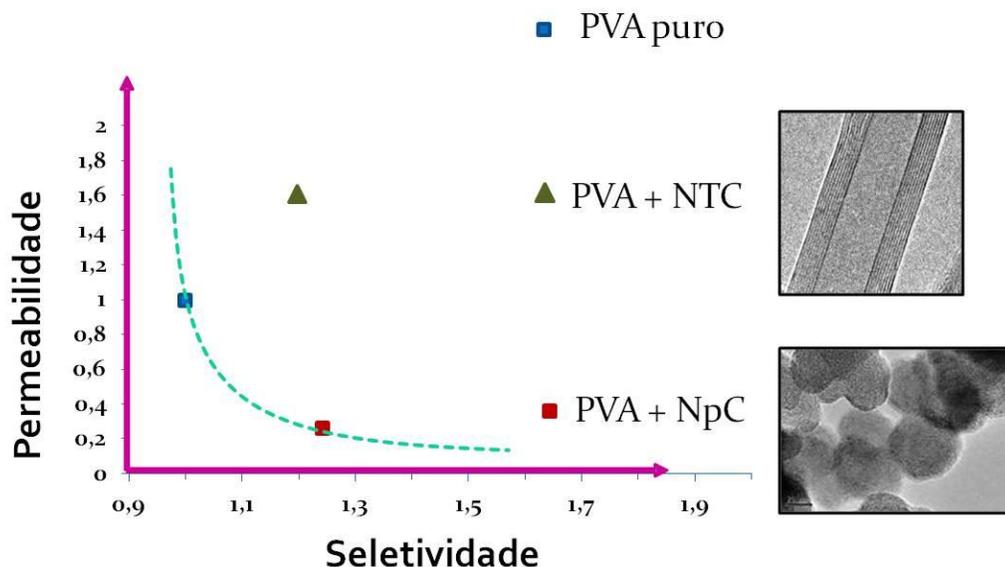


Figura 3 – Influência de nanopartículas de carbono na permeação da mistura 50/50 de propano/propeno em membranas de PVA ($T = 25\text{ C}^\circ$)

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, conseguiu-se obter membranas seletivas de PVA com duas diferentes espécies de nanopartículas de carbono, nanoesfera e nanotubos. A incorporação de nanopartículas de carbono dispersas em ciclodextrina não modificou significadamente o grau de reticulação do sistema. As análises de MEV mostraram que a dispersão das NpC foram melhoradas consideravelmente pela adição de β -CD. Pelos resultados de permeabilidade pode-se concluir que a incorporação das nanopartículas amorfas e esféricas de carbono, independente do teor de PVA da solução polimérica inicial e do teor de carvão ativado com relação ao PVA, funciona como uma barreira física à permeação dos gases propano e propeno. A seletividade ideal, razão entre as permeabilidades dos gases puros, foi reduzida com a presença das nanopartículas de carbono e este efeito é mais acentuado quando o teor de carvão ativado aumenta. Entretanto, no teste de desempenho com uma mistura de 50/50 propeno/propano observou-se uma inversão na seletividade do propeno, que passa de 0,5 para 1,3. Membrana composta PVA/PES com nanotubos de carbono também resultou em aumento de permeabilidade e seletividade de propeno. Os resultados sugerem que o mecanismo de transporte das membranas com NpC é o sorção-difusão, enquanto que há indícios que as membranas com NTC apresentem o mecanismo de transporte facilitado.

Agradecimentos. Os autores agradecem a CAPES pelo suporte no Projeto “Nanobiotecnologia no desenvolvimento de materiais poliméricos para aplicações em prol da saúde e do meio ambiente” (REDE NANOBIOTEC-BRASIL – Edital 04/CII-2008).

5. REFERÊNCIAS

- AROON, M.A.; ISMAIL, A.F.; MONTAZER-RAHMATI, M.M. MATSUURA, T. *Effect of chitosan as a functionalization agent on the performance and separation properties of polyimide/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix flat sheet membranes*. J. Membr. Sci., v. 364, p. 309–317, 2010.
- KIM, J.H., WON, J., KANG, Y.S. *Silver polymer electrolytes by π complexation of silver ions with polymer containing C=C bond and their application to facilitated olefin transport membranes*, J. Membr. Sci., v.237, p. 199-202, 2004.
- KIM, J.H.; WON, J.; KANG, Y.S. *Olefin-induced dissolution of silver salts physically dispersed in inert polymers and their application to olefin/paraffin separation*, J. Membr. Sci. v. 241. p. 403-407, 2004.
- PARK, Y.S.; WON, J.; KANG, Y.S. *Facilitated transport of olefin through solid PAAm and PAAm-graft composite membranes with silver ions*, J. Membr. Sci. v.183, p. 163-170, 2001.
- PENG, F., HUB, C., JIANG, Z. *Novel poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixture*. J. Membr. Sci., v. 297, p. 236–242, 2007.
- PINNAU, I.; TOY, L.G. *Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation*, J. Membr. Sci. v. 184, p. 39-48, 2001.
- POLLO, L.D., *Síntese e caracterização de membranas de poliuretano contendo transportadores metálicos para a separação da mistura propeno/propano*, Tese* D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- RAMOS, L.O., *Membranas compostas de poliuretano para fracionamento de misturas Benzeno/Hexano por pervaporação*, Tese* M.S., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- SANIP, S.M.; ISMAIL, A.F.; GOH, P.S.; SIGA, T.; TANEMURA, M.; YASUHIKO, H. *Gas separation properties of functionalized carbon nanotubes mixed matrix membranes*. Sep. Purif. Technol., v. 78, p. 208–213, 2011.
- VALCÁRCEL, M.; CÁRDENAS, S.; SIMONET, B.M., MOLINER-MARTÍNEZ, Y.; LUCENA, R. *Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes*. Trends in Analytical Chemistry, v. 27, p. 34-43, 2008.
- WIJMANS, J.G.; BAKER, R.W. *The solution-diffusion model: a review*. J. Membr. Sci., v. 107, p. 1-21, 1995.