

NOVAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE MATRIZ MISTA CONTENDO CAVITANDOS ORGÂNICOS E NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA SEPARAÇÃO DE GASES

F. F. PEREIRA¹, L. D. C. PINEDA² e A. C. HABERT³

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química e
Programa de Engenharia de Nanotecnologia

E-mail: fortesflavio@eq.ufrj.br

RESUMO – As vantagens potenciais de se utilizar membranas poliméricas em processos de separação se devem à economia de energia em relação aos processos convencionais e a facilidade de escalonamento. Muitos sistemas de interesse industrial e estratégico dependem ainda de membranas com bom desempenho de fluxo e seletividade. A nanotecnologia tem permitido avanços notáveis, e para explorar algumas possibilidades de novas membranas, este trabalho visou a incorporação de nanopartículas inorgânicas, como nanotubos de carbono, fulereno e carvão ativado e de cavitandos orgânicos, como pirogalolareno e resorcinareno, na matriz polimérica, formando, assim, membranas de matriz mista. A interação desses nano compostos, seja pela criação de canais de transporte ou pela modificação estrutural da cadeia do polímero, pode possibilitar um aumento do rendimento de diferentes processos de separação. Assim, o foco deste projeto é sintetizar membranas densas contendo nanopartículas e avaliar as propriedades morfológicas e de transporte por meio de testes de Microscopia Eletrônica de Varredura e de permeação de gases (com interesse particular em CO_2 , O_2 e N_2). A incorporação dos nano compostos representou melhora na permeabilidade do CO_2 e do O_2 e um aumento da seletividade ideal deles em relação ao N_2 , apontando um potencial para desenvolvimentos futuros promissores.

1. INTRODUÇÃO

Considerando o contexto da atual matriz energética e de combustíveis, onde a demanda é crescente e significativa, sabe-se que ainda há uma grande dependência de combustíveis fósseis, incluindo o gás natural (GN), para suprir as necessidades atuais (da ordem de 29% de GN em 2015 segundo US Energy Information Administration, 2017). O GN é composto por hidrocarbonetos (principalmente metano) e por substâncias inorgânicas contaminantes. A remoção de CO_2 , seja do gás extraído das fontes diretas, ou dos efluentes de processos de combustão, constituem grandes desafios atuais. Para sequestrar o CO_2 e separá-lo do CH_4 ou do N_2 , existem algumas técnicas, como: adsorção, destilação a baixa temperatura, além dos processos de separação por membranas.

Outra aplicação industrial importante reside na separação do O_2 e N_2 presentes no ar. Tal separação é bastante útil, pois, o oxigênio pode ser utilizado em processos de combustão e como ar artificial em áreas hospitalares; já o nitrogênio pode ser utilizado na produção de fertilizantes. Tal separação também pode ser feita a partir de membranas poliméricas.

As vantagens potenciais de se utilizar membranas nos processos de separação de CO_2 , O_2 e N_2 se devem: à economia de energia em relação aos processos químicos convencionais e aos sistemas industriais serem de fácil escalonamento. Nesse caso são utilizadas membranas poliméricas densas, nas quais o processo de separação ocorre em virtude da afinidade que o gás possui com o polímero utilizado e em virtude do gradiente de potencial químico gerado pela diferença de pressão no sistema (Habert *et al.*, 2006). As membranas poliméricas apresentam como limitação uma forte correlação inversa entre a permeabilidade e a seletividade. Diversas estratégias são usadas para superar essa relação, e a que nos interessa aqui reside na introdução de nanopartículas inorgânicas (Fujiyama, 2016) e cavitandos orgânicos (Lima, 2013).

Neste trabalho, foram desenvolvidas membranas de matriz mista usando como polímero poliuretano e incorporando como nanopartículas inorgânicas, nanotubos de carbono de parede múltipla (NTC), carvão ativado (CA), fulereno (FU) e cavitandos orgânicos, como o pirogalolareno (PIR) e o resorcinareno (RESOR). O poliuretano escolhido foi um de natureza elastomérica, pois, permite maior permeabilidade, devido à flexibilidade de suas cadeias.

2. OBJETIVO

- Sintetizar membranas densas de matriz mista, formadas por poliuretano e nanopartículas inorgânicas, como nanotubos de carbono de parede múltipla, carvão ativado e fulereno, e cavitandos orgânicos (pirogalolareno e resorcinareno).
- Avaliar as suas propriedades morfológicas, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transporte por meio de testes de permeação de gases (CO_2 , O_2 e N_2) das membranas sintetizadas.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo das Membranas

As membranas foram preparadas a partir de uma solução formada por Poliuretano (base polieter cod. 1185A, da BASF) 10% em peso em Tetrahidrofurano P.A. ACS (da VETEC). A dissolução do polímero no solvente foi obtida por agitação magnética a temperatura ambiente (25°C). Posteriormente a solução foi espalhada em placas de teflon, as quais foram condicionadas para permitir a evaporação controlada do solvente. Finalmente as membranas foram removidas cuidadosamente das placas de teflon e guardadas para análises posteriores.

Síntese de membranas de matriz mista: O preparo foi feito de acordo com o procedimento anterior, mas com as seguintes modificações: 1) a composição da solução foi ajustada para um conteúdo de nanopartículas de 1% base polímero; 2) o solvente foi dividido em duas partes, uma delas destinada a solubilização do polímero e a outra para preparar a suspensão das nanopartículas. Uma vez prontas, foram misturadas para obter a suspensão

polimérica, usada no espalhamento para obter as membranas. Os aditivos usados foram nanotubos de carbono de parede múltipla (Sigma-Aldrich Chemical Company Inc, cod. 1001048464), carvão ativado em pó (da VETEC, cod. 159), fulereno (Sigma-Aldrich Chemical Company Inc, cod. 1001092389) e cavitandos pirogalolareno e resorcinareno (sintetizados conforme metodologia proposta por Lima, 2013).

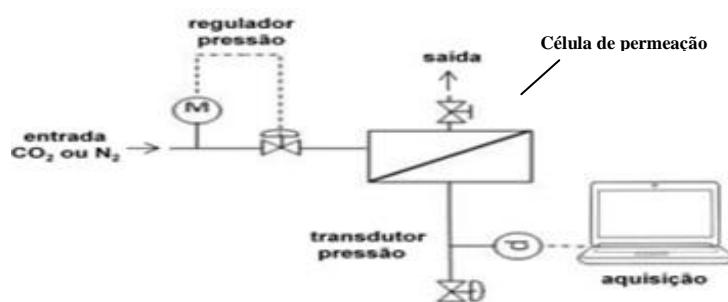
3.2. Avaliação das Propriedades Morfológicas – Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi usado um equipamento FEI Quanta 200 disponível no Laboratório de Separação com Membranas e Polímeros - PAM. As amostras foram cobertas com uma camada de ouro de disposição de 10 a 20 nanômetros de espessura (metalizador Quorum Q150T ES).

3.3. Permeação de Gases

Foram realizados testes de permeação de gases, sendo esses CO_2 , O_2 comprimido e N_2 comprimido (todos da Linde Gases Brasil), a uma concentração de 99,9%, em unidades de permeação de bancada no laboratório do Centro de Excelência em Gás Natural – COPPE/UFRJ (CEGN) conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Sistema de permeação para membranas planas. Fonte: Amaral (2014).



A partir dos testes, a permeabilidade (Λ) foi calculada de acordo com a equação 1 (segundo Amaral, 2014) e a seletividade ideal (α) é obtida pela razão entre as permeabilidades dos gases utilizados.

$$\Lambda = \frac{\frac{dp}{dt}(V_{sis})(L)T_{cntp}}{A(\Delta P)(P_{cntp})(T_{amb})} * (10)^{10} \quad (1)$$

Onde: Λ = Permeabilidade (em barrer); $\frac{dp}{dt}$ = Fluxo permeado; L = Espessura (em centímetro); T_{cntp} = 273 K; T_{amb} = 295 K; P_{cntp} = 76 cmHg; ΔP = 304 cmHg; V_{sis} = 18,03 cm³; A = 6,05 cm².

4. RESULTADOS

4.1. Características Morfológicas das Membranas Sintetizadas

Para se utilizar membranas densas poliméricas no processo de separação de gases, elas não devem ter bolhas e devem possuir espessura uniforme. Estas características foram confirmadas. A espessura média obtida foi próxima de 90 μm . Algumas fotografias em escala natural das membranas sintetizadas podem ser observadas na Figura 2. A Figura 3 mostra a morfologia da superfície e da secção reta dessas membranas obtidas com microscopia eletrônica por varredura. Por essas imagens, é possível observar uma distribuição uniforme de nanopartículas.

Figura 2 – Membranas densas sintéticas de poliuretano puro (1), e contendo: nanotubos de carbono (2), carvão ativado (3), fulereno (4), pirogalolareno (5) e resorcinareno (6) na proporção de 1%.

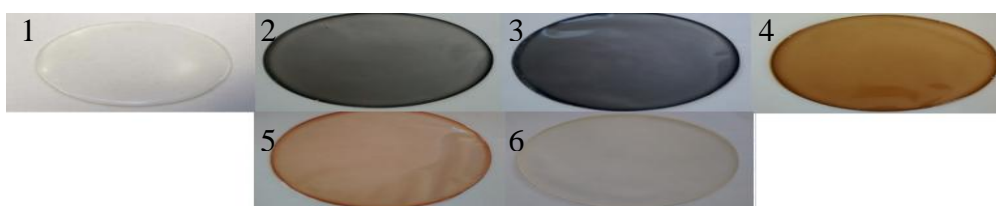
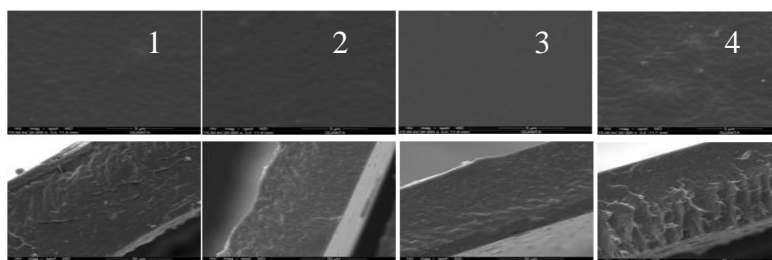


Figura 3 – Superfície e secção reta de amostras de membranas observadas por MEV: membranas densas de poliuretano puro (1), e contendo: carvão ativado (2), fulereno (3) e nanotubos de carbono (4) na proporção de 1%.



4.2. Permeação de Gases

Para as membranas de poliuretano puro e poliuretano contendo nanopartículas na proporção de 1% foram feitos testes de permeação em triplicata com os gases CO_2 , O_2 e N_2 a uma pressão de 4,0 bar. Assim, obtiveram-se valores de permeabilidade para cada gás, bem como de seletividade ideal (relação entre permeabilidades) para os pares CO_2/N_2 e O_2/N_2 .

Analisando a permeabilidade do gás CO_2 , ocorreu um aumento para todas as combinações, em relação à membrana de poliuretano puro, com exceção da que foi obtida pela adição de resorcinareno (decréscimo de 3,5%). O maior aumento (75,6%) ocorreu para a membrana em que se incorporou o carvão ativado. Pode se pressupor uma interação positiva, em virtude de maior afinidade química entre o CO_2 e os aditivos, ocasionando, assim, uma adsorção também maior.

Já para o gás O_2 , observa-se a não alteração da permeabilidade quando se incorporaram os nanotubos de carbono e um pequeno aumento para as combinações de fulereno, pirogalolareno e resorcinareno, em relação à poliuretano puro, de modo que os valores foram

mais homogêneos. O maior aumento ocorreu para a combinação de carvão ativado (81,0%), indicando também interações mais positivas entre essa nanopartícula e o gás utilizado.

Para o gás N_2 , ao se adicionar os aditivos, observou-se um aumento de permeabilidade apenas para a membrana contendo carvão ativado. Ao se avaliar a permeabilidade para as membranas de poliuretano, com outras nanopartículas, observa-se uma queda significativa, chegando a 28,9% para a membrana contendo nanotubos de carbono.

Por fim, é válido ressaltar que os valores de permeabilidade devem ser analisados junto aos valores de seletividade para cada membrana, tendo em vista que o objetivo do projeto é a separação dos pares CO_2/N_2 e O_2/N_2 . Os resultados de permeabilidade para os gases CO_2 , N_2 e O_2 podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1 – Influência do aditivo na permeabilidade (em barrer) dos gases CO_2 , N_2 e O_2 a 4,0 bar para membranas de matriz mista de Poliuretano.

Composição da membrana	Permeabilidade CO_2 (barrer)	Permeabilidade N_2 (barrer)	Permeabilidade O_2 (barrer)
PU puro	40,30	0,90	3,16
PU + NTC	48,20	0,64	3,03
PU + CA	70,75	1,31	5,72
PU + FU	50,41	0,74	3,47
PU + PIR.	46,53	0,78	3,54
PU + RESOR.	38,88	0,86	3,83

A partir de uma análise para a seletividade ideal (ver Tabela 2) das membranas, para os sistemas CO_2/N_2 e O_2/N_2 é possível comprovar que a incorporação de nanopartículas acarretou, para todas as membranas, um aumento de seletividade ideal, em relação a membrana de poliuretano puro. Para a membrana contendo carvão ativado, a permeabilidade aumentou para todos os gases citados, embora os valores de seletividade ideal para os pares CO_2/N_2 e O_2/N_2 não se tenham alterado significativamente. Para as outras membranas, a permeabilidade caiu para o gás N_2 e aumentou para os gases CO_2 e O_2 .

Tabela 2 – Influência dos aditivos na seletividade ideal do CO_2/N_2 e do O_2/N_2 a 4,0 bar para membranas de matriz mista de poliuretano.

Composição da membrana	Seletividade Ideal CO_2/N_2	Seletividade Ideal O_2/N_2
PU puro	44,78	3,51
PU + NTC	75,31	4,73
PU + CA	54,10	4,36
PU + FU	68,12	4,70
PU + PIR.	59,65	4,54
PU + RESOR.	45,20	4,45

Considerando esses resultados, e com a informação de que em membranas densas o transporte ocorre pelo mecanismo de sorção/difusão (Habert *et al.*, 2006), é possível explicar a maior permeabilidade do CO_2 e O_2 em razão da maior afinidade existente entre esses gases e as nanopartículas, acarretando em maior adsorção na membrana se comparados com o N_2 . Isso ocorre mesmo com a proporção de nanopartículas sendo apenas 1% em base polimérica,

pois, a quantidade de nanopartículas existentes nesse meio é elevada e a dispersão delas também. Além disso, pode-se adiantar a hipótese de que canais extras e nanoporos das nanopartículas incorporadas permitiriam o transporte mais rápido dos gases de menor diâmetro cinético (CO_2 e O_2). Portanto, um maior teor de nanopartículas poderia gerar membranas mais seletivas. Resultados preliminares com membranas contendo 2% de CA mostram que a seletividade ideal para o par CO_2/N_2 foi de 74,70 e para o par O_2/N_2 foi de 7,18, indicando um significativo incremento das seletividades.

5. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar com sucesso membranas de matriz mista, ao se incorporar diferentes nanopartículas. Com a avaliação das propriedades de transporte delas, observou-se queda na permeabilidade para o gás N_2 e aumento dessa grandeza para os gases CO_2 e O_2 com a introdução dos nano compostos, fazendo com que no geral tenha ocorrido um aumento da seletividade ideal para gás carbônico e oxigênio em relação ao nitrogênio. Isso pode ter ocorrido em virtude das nanopartículas criarem canais alternativos em escala nanométrica, os quais não permitem a passagem do gás de maior diâmetro cinético (N_2). A combinação que ofereceu melhor resultado foi a membrana de poliuretano com adição de nanotubos de carbono na proporção de 1%, com um aumento de seletividade ideal do O_2 em relação ao N_2 foi de 34,7% e o de CO_2 em relação ao N_2 de 68,2% se comparadas com a membrana de PU. Tal fato pode ser explicado também pela maior afinidade existente entre os NTC e os gases O_2 e CO_2 . Fica sugerido que modificar o teor de nanopartículas pode acarretar em melhores resultados.

6. REFERÊNCIAS

- AMARAL, R. A. *Dessulfurização de combustíveis por pervaporação usando membranas anisotrópicas compostas de poliuretano*. 2014. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- FUJIYAMA-NOVAK, J. H.; SILVA, V. R.; AMARAL, R. A.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; MANO, B. *Oxygen Permeability of Nanocomposite-based Polyolefin Films*. Macromolecular Symposia, v.368, p.19-23, 2016.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006. 180 p.
- LIMA, S. M. de. *Sobre pirogalolarenos e resorcinarenos como ionóforos sintéticos*. 2013. 79 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2013.
- U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRACION. International Energy Outlook. 2017. Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383(2017).pdf)> Acesso em: 15 de fev. 2017