



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Síntese e Caracterização de Membranas de Misturas de Quitosana e Poli(álcool vinílico) para Permeação de Gases

Autor: Vanessa Finkler Caputo

Orientador: Prof^a Dr^a Isabel Cristina Tessaro

Co-Orientador: Alan Ambrosi

Porto Alegre, janeiro de 2013.

Sumário

| | |
|--|-----|
| Agradecimentos | iii |
| Resumo | iv |
| Lista de Figuras | v |
| Lista de Tabelas | vii |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos | 2 |
| 2.1 Processos de Separação por Membranas | 2 |
| 2.2 Permeação de Gases | 4 |
| 2.2.1 Transporte através da membrana | 5 |
| 2.2.2 Síntese de Membranas Poliméricas | 8 |
| 2.3 Polímeros | 10 |
| 2.3.1 Quitosana - QS | 10 |
| 2.3.2 Poli(álcool vinílico) - PVA | 11 |
| 2.4 Agentes Reticulantes | 11 |
| 2.5 Purificação do Gás Natural | 12 |
| 3 Materiais e Métodos | 14 |
| 3.1 Soluções Poliméricas | 14 |
| 3.2 Síntese das membranas via inversão de fases | 15 |
| 3.3 Caracterização das membranas | 16 |
| 3.3.1 Determinação da Espessura da Membrana | 16 |
| 3.3.2 Determinação da Permeabilidade e da Seletividade Ideal | 16 |
| 3.3.3 Análise Morfológica | 18 |
| 4 Resultados e Discussão | 19 |
| 4.1 Síntese das membranas | 19 |
| 4.2 Testes de Permeabilidade | 21 |
| 5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros | 32 |
| 6 Referências | 33 |

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Isabel e Alan, por todo conhecimento transmitido a mim ao longo desse semestre, pela paciência e pela presença em todas as etapas, desde a concepção inicial da ideia, passando pelos muitos experimentos até a fase final de conclusão. Ao pessoal do LASEM e do LDSM pelo apoio prestado.

À UFRGS e a todos os professores que me forneceram as ferramentas necessárias para me formar uma Engenheira de qualidade.

Um agradecimento especial aos colegas e amigos de curso, sem os quais teria sido difícil, senão impossível, a conclusão dessa etapa importante da minha vida. Agradeço pelos momentos de descontração, pelas conversas cochichadas em aulas monótonas, pelas tardes de estudo em grupo, pelos inúmeros momentos que vão fazer com que jamais me esqueça de cada um que esteve ao meu lado nessa jornada.

À minha família e amigos, pela compreensão e apoio que me dedicaram, por entenderem que nem sempre eu poderia estar presente como gostaria.

Aos meus pais, Luiz Antonio e Neiva, eu dedico este diploma, pois desde pequena me incentivaram a buscar o melhor de mim, não me contentar com pouco, a acreditar que meus esforços valeriam a pena. Sem essa base eu não teria conseguido chegar até aqui.

Agradeço muito pelo companheirismo e dedico também este trabalho ao meu noivo Felipe, que ouviu muitos desabafos durante momentos de estresse e desespero nesse último semestre e que sempre tinha palavras motivadoras para me acalmar e me fazer seguir em frente.

Resumo

No presente trabalho foram desenvolvidas membranas poliméricas visando à separação de gases e mais especificamente a separação do dióxido de carbono do metano, etapa importante na purificação de gás natural (GN). A remoção do CO₂ da corrente de gás natural bruto é importante, pois ele tem um poder calorífico muito inferior ao do GN, prejudicando a qualidade deste como combustível, além de causar corrosão nas tubulações. Dois polímeros emergentes no campo de separação de gases, o poli(álcool vinílico) (PVA) e a quitosana (QS) foram selecionados e usados em diferentes composições da solução polimérica para estudar a influência que cada polímero apresenta na permeação e seletividade aos gases. Dois agentes reticulantes foram utilizados na preparação das soluções poliméricas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de seletividade dos filmes/membranas preparados. O acetaldeído é bastante utilizado para a reticulação dos dois polímeros e o ácido maleico é um reticulante mais fraco e mais usado para o PVA. Testes de permeabilidade aos gases nitrogênio, dióxido de carbono e metano foram realizados em uma unidade de bancada e a seletividade ideal dos filmes preparados foi determinada a partir dos dados de permeabilidade. As membranas foram caracterizadas também quanto à sua morfologia por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para os filmes testados e as condições de experimento utilizadas, os resultados mostraram uma variação da permeância de 0,0073 a 107,89 GPU para o dióxido de carbono, de 0,007 a 87,77 GPU para o metano e de 0,0055 a 54,87 GPU para o nitrogênio. Os melhores resultados foram obtidos para a membrana com composição 9:1 de QS e PVA, respectivamente, e reticulada com acetaldeído numa proporção 1:2 para QS (em massa).

Palavras-chave: síntese de membranas, permeação de gases, gás natural, PVA, quitosana.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Diagrama esquemático básico de um processo de separação com membrana. | 2 |
| Figura 2.2: Representação da morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas sintéticas..... | 4 |
| Figura 2.3: Representação do transporte difusivo através de membranas densas..... | 5 |
| Figura 2.4: Representação esquemática do transporte através de uma membrana de PG com gradiente de concentração constante através da espessura. | 7 |
| Figura 2.5: Representação da técnica de inversão de fases. | 9 |
| Figura 2.6: Principais técnicas de indução de separação de fases em sistemas poliméricos. | 9 |
| Figura 2.7: Estruturas da quitosana e do PVA. | 11 |
| Figura 2.8: Gráfico esquemático para escolha da tecnologia de remoção de CO ₂ baseada na sua concentração e na taxa de fluxo da corrente gasosa..... | 13 |
| Figura 3.1: Sequência de etapas na síntese de membranas por inversão de fases por evaporação do solvente em condições ambiente. | 15 |
| Figura 3.2: Fotografia de uma placa de vidro contendo os quadros de EVA e as membranas..... | 16 |
| Figura 3.3: Representação esquemática da unidade de bancada de permeação de gases. | 17 |
| Figura 4.1: Fotografia da membrana sintetizada a partir da solução D e reticulada com Acetaldeído 1:1 QS. | 20 |
| Figura 4.2: Permeância dos gases (N ₂ , CH ₄ e CO ₂) ao longo do tempo na pressão de alimentação de 10 atm na membrana A3TC. | 23 |
| Figura 4.3: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal para a membrana A3TC para os pares CO ₂ /CH ₄ e CO ₂ /N ₂ | 23 |
| Figura 4.4: Fotomicrografias da membrana A2TC. (a) Superfície; (b) Seção transversal .. | 24 |
| Figura 4.5: Permeância dos gases ao longo do tempo a diferentes pressões de alimentação para a membrana B3TC: (a) 10 atm e (b) 8 atm. | 25 |
| Figura 4.6: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal para a membrana B3TC..... | 25 |
| Figura 4.7: Fotomicrografia da superfície da membrana B3TC..... | 26 |
| Figura 4.8: Permeância dos gases ao longo do tempo a diferentes pressões de alimentação para a membrana C2NC: (a) 10 atm, (b) 8 atm e (c) 6 atm. | 27 |
| Figura 4.9: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal para a membrana C2NC. | 27 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.10: Fotomicrografias da membrana C2NC. (a) Superfície; (b) Seção transversal. | 28 |
| Figura 4.11: Permeância em função da pressão de alimentação para os gases testados para a membrana D3NC. | 28 |
| Figura 4.12: Seletividade em função da pressão de alimentação para os pares CO ₂ /CH ₄ e CO ₂ /N ₂ para a membrana D3NC. | 29 |
| Figura 4.13: Fotomicrografia da seção transversal da membrana D3NC. | 30 |
| Figura 4.14: Fotomicrografia da superfície da membrana D3NC. | 30 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1: Composição das soluções poliméricas utilizadas para a síntese das membranas..... | 15 |
| Tabela 4.1: Nomenclatura adotada para as membranas testadas e seu significado. | 22 |
| Tabela 4.2: Resumo dos resultados obtidos para os testes de permeabilidade | 31 |

1 Introdução

Nos últimos anos, as membranas e as técnicas de separação por membranas evoluíram de simples ferramentas de laboratório a processos industriais com impacto técnico e comercial considerável. Com o desenvolvimento da tecnologia, os processos com membranas rapidamente se tornaram mais atraentes uma vez que consomem menor quantidade de energia que técnicas tradicionais e são altamente seletivos, além de estarem inseridos entre as chamadas tecnologias limpas. Em particular, a permeação de gases tem encontrado grande aplicação na indústria devido às suas vantagens frente aos processos convencionais de separação de misturas gasosas.

Essas técnicas convencionais como adsorção com resinas e destilação criogênica, além de apresentarem um consumo maior de energia, são de difícil implantação em alguns casos extremos onde se tem pouca área disponível e a separação de gases não é a operação principal. A separação de gases por membranas vem sendo muito estudada, mas em algumas aplicações ainda tem limitações, como o fato de não produzir correntes de alta pureza.

O desenvolvimento de membranas robustas, com características adequadas para uma determinada aplicação é fundamental para que sejam obtidos resultados satisfatórios do ponto de vista de produção e para que a tecnologia se consolide. Além da seleção do material adequado, a técnica e as condições de síntese, o tipo de membrana e sua conformação em módulos são aspectos importantes a serem definidos.

A purificação do gás natural é atualmente a maior aplicação industrial de unidades de separação de gases por membranas. A importância da remoção do CO_2 da corrente do gás bruto se dá não só por aspectos econômicos como também técnicos, uma vez que este gás é altamente corrosivo e reduz o poder energético do gás natural.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar uma nova membrana para aplicação na separação de misturas gasosas e testá-la quanto à sua permeabilidade e seletividade aos gases CO_2 , CH_4 e N_2 , visando uma possível aplicação na purificação do gás natural.

A fim de atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- seleção dos polímeros, solvente e agentes reticulantes para preparo da solução polimérica;
- emprego da técnica de inversão de fases por evaporação do solvente;
- caracterização das membranas sintetizadas em relação à morfologia e à seletividade e à permeabilidade aos gases CO_2 , CH_4 e N_2 .

2 Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos imprescindíveis ao entendimento deste trabalho: tecnologia de membranas, permeação de gases, purificação de gás natural e características dos polímeros utilizados na síntese de membranas. Além disso, uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto específico deste trabalho foi realizada. Os fundamentos teóricos deste trabalho foram retirados das seguintes bibliografias: Habert, Borges e Nobrega (2006) e Baker (2004).

2.1 Processos de Separação por Membranas

Uma membrana pode ser definida como uma fina camada de um material que atua como uma barreira seletiva entre duas fases, como esquematizado na Figura 2.1. Mediante a aplicação de uma força motriz na membrana, certos componentes da corrente *Alimentação* conseguem atravessá-la, constituindo a corrente *Permeado*, enquanto outros ficam retidos, parcial ou totalmente, constituindo a corrente *Retido*. Devido a essa propriedade, membranas são utilizadas comercialmente na separação de misturas de líquidos, gases, suspensões, íons, nano, micro e macromoléculas, vírus, bactérias e coloides.

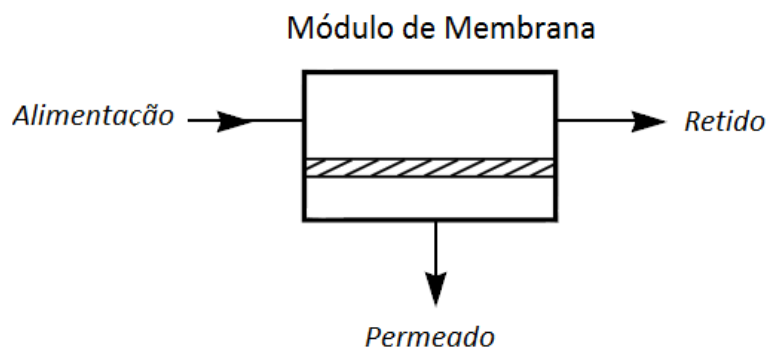


Figura 2.1: Diagrama esquemático básico de um processo de separação com membrana.
Adaptado de Baker (2004).

Além de seletiva, uma membrana deve ser térmica, química e mecanicamente resistente. Processos que utilizam membranas filtrantes, cuja força motriz é a diferença de pressão, são geralmente classificados de acordo com o tamanho de poro, massa molar de corte (MMC) ou retenção das membranas. A maior diferença entre os processos de separação por membranas (PSM), além do tipo de membrana, porosa ou densa, está na pressão transmembrana, à qual os custos de operação estão intimamente associados. Sempre que possível, baixas pressões e altos fluxos permeados são desejados, de modo a evitar custos operacionais elevados (MORANDI, 2011).

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais são considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há bem mais de um século. Os PSM começaram, realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de

laboratório no final da década de 50. Nesta época os Estados Unidos decidiram investir em projetos de pesquisa que tinham por objetivo principal a dessalinização de águas. A partir de então, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria das propriedades da membrana e de separação das espécies representavam alterações que poderiam tornar os PSM mais competitivos do que os processos de separação tradicionais, como destilação, troca iônica, centrifugação, extração por solvente e outros.

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais e municipais. Os PSM atingiram o status de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia. Algumas dessas vantagens são comentadas a seguir.

- Economia de energia: em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase.
- Seletividade: este quesito envolve a separação de azeótropos e isômeros, além do fracionamento de solutos pela diferença de tamanho e afinidade.
- Separação de compostos termolábeis: como via de regra, os PSM são operados à temperatura ambiente.
- Simplicidade de operação e escalonamento: os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos.

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas muito variadas. De acordo com a aplicação final, as membranas podem ser sintetizadas com diferentes morfologias. De um modo geral, elas podem ser classificadas em duas grandes categorias: *densas* e *porosas*. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1 \mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral; caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta. Na Figura 2.2 estão representados os tipos de membranas, de acordo com sua morfologia.

Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana, é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Nos PSM, a força motriz é o gradiente de potencial químico expresso em termos do gradiente de pressão e/ou de concentração (ou pressão parcial).

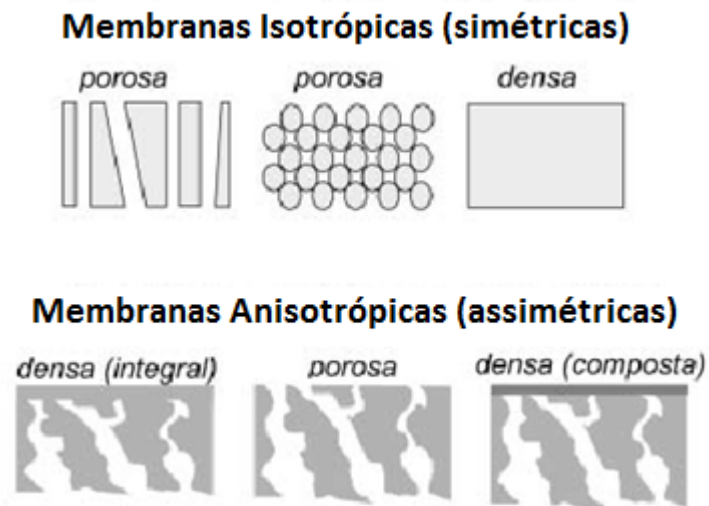


Figura 2.2: Representação da morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas sintéticas.

Extraído de Habert, Borges e Nobrega (2006).

2.2 Permeação de Gases

A separação de misturas de gases por processos com membranas poliméricas densas é uma das ramificações da tecnologia de separação com membranas de maior crescimento. Atualmente, as aplicações mais importantes são: a separação de hidrogênio do nitrogênio em plantas de amônia, a produção de nitrogênio a partir de correntes de ar e a separação de dióxido de carbono do gás natural. Com o desenvolvimento de membranas que apresentem maiores seletividade e fluxos, a permeação de gases tem o potencial de substituir diversos processos de separação convencionais, considerando as suas vantagens.

Na separação de gases, uma mistura gasosa a uma elevada pressão é colocada em contato com a superfície da membrana que é seletivamente mais permeável a um dos componentes da mistura, tornando o permeado mais rico nessa espécie. A permeação de gases é um processo ainda em fase de desenvolvimento, sendo sua aplicação dependente de análise econômica e viabilidade técnica. Entretanto, devem ser levadas em consideração algumas vantagens adicionais deste processo, tais como: alta flexibilidade das unidades de permeação, facilidade de partida e operação, equipamentos compactos sem partes móveis e possibilidade de mudança do tipo de membrana sem mudança no equipamento (AMBROSI, 2012).

Em algumas aplicações, as vantagens dos PSM podem não ser tão evidentes e um dos fatores fundamentais para sua melhor competitividade é a melhoria das propriedades intrínsecas do material (polímero) do qual a membrana é formada. A estrutura da membrana também controla as propriedades de separação de gases. A viabilidade econômica para certa aplicação depende, basicamente, de três propriedades relacionadas às membranas. A primeira é a seletividade aos gases a serem separados. A seletividade tem impacto direto sobre a capacidade de recuperação de determinado componente e indireto sobre a área de membrana requerida e sobre a vazão de alimentação necessária. A segunda é a permeabilidade, que determina a quantidade de membrana necessária

para uma determinada vazão. A última propriedade é o tempo de vida da membrana, que influencia nos custos de manutenção. Desta forma, para a competitividade do processo, as membranas devem ser preparadas de modo que permitam uma resistência reduzida ao transporte dos permeantes, a partir de materiais que apresentem permeabilidade e seletividade intrínsecas adequadas.

Na maioria das aplicações, os materiais poliméricos são os mais utilizados e o desenvolvimento de polímeros e de técnicas de preparo de membranas conduziu a uma tecnologia baseada em membranas não porosas. Como o termo sugere, estas membranas não possuem poros no sentido convencional da palavra. Uma vez que o fluxo através de uma membrana é inversamente proporcional a sua espessura, e a seletividade é independente da espessura, o desenvolvimento de técnicas para a síntese de membranas com uma camada densa o mais fina possível tornou-se de grande interesse.

2.2.1 Transporte através da membrana

Independentemente da estrutura da membrana, a força motriz para a permeação de gases é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado. No caso de membranas densas, admite-se que o transporte de gases ocorra em uma sequência de etapas: solubilização das moléculas do gás na matriz polimérica, difusão através do filme e posterior dessorção no lado de menor pressão parcial. Estas etapas são conhecidas como mecanismo de sorção e difusão, proposto originalmente por Graham, em 1866. A capacidade seletiva dessas membranas depende da afinidade das espécies com o material (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza cinética). A Figura 2.3 representa esquematicamente o mecanismo de transporte para membranas densas.

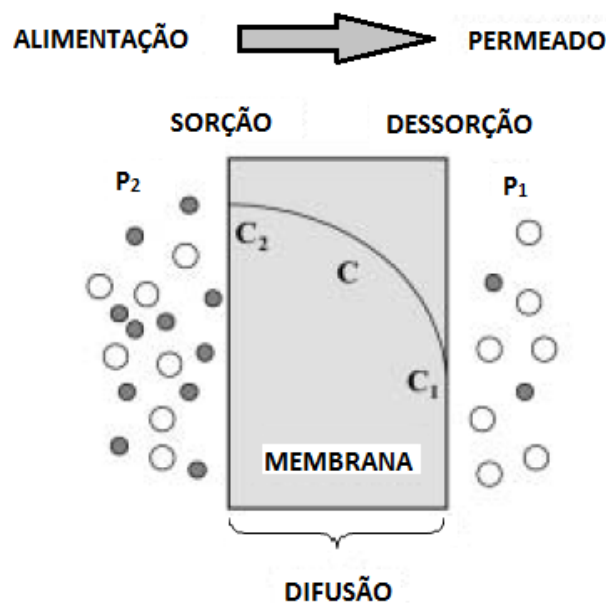


Figura 2.3: Representação do transporte difusivo através de membranas densas.
Extraído de Habert, Borges e Nobrega (2006).

A sorção está associada a aspectos termodinâmicos (incorporação da molécula no polímero), enquanto a difusão está associada a fatores cinéticos (mobilidade da molécula no polímero). Em geral, a distinção entre os permeantes se deve a diferenças na solubilidade e na mobilidade destes na matriz polimérica, ou seja, nas diferenças existentes entre as etapas de sorção e de difusão através da membrana. É importante salientar que dependendo da temperatura de operação do processo, um determinado material polimérico encontra-se no estado vítreo ou elastomérico, o que levará a diferenças na permeação dos diferentes gases. Operando em uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do polímero, este se encontra no estado elastomérico; em uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, encontra-se no estado vítreo.

Polímeros vítreos (como os utilizados neste trabalho) apresentam matriz polimérica com mobilidade restrita e neles a permeabilidade é governada pela difusão. Neste caso, a permeação preferencial é para gases de menor tamanho molecular. Nos polímeros elastoméricos os segmentos da cadeia polimérica apresentam maior mobilidade e tempos de relaxação mais curtos, atingindo mais rapidamente um novo estado de equilíbrio. Para estes materiais, o processo de solubilização do gás na matriz polimérica se sobrepõe ao processo de difusão e assim os gases de maior tamanho molecular apresentam maior permeabilidade.

Dessa forma, as principais variáveis que influenciam as etapas de sorção e difusão são a temperatura, a pressão, a concentração, a massa molar, o tamanho e a forma da molécula penetrante, a compatibilidade do par polímero/penetrante, o grau de reticulação e a cristalinidade do material polimérico.

As membranas podem ser fabricadas em duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Membranas cilíndricas podem configurar módulos tubulares, capilares ou de fibras ocas, dependendo do diâmetro, e são acondicionadas em vasos, formando estruturas semelhantes a trocadores de calor. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (PEISINO, 2009).

Uma medida quantitativa de transporte de gás é o fluxo (ou taxa de permeação), que é definido como o número de moléculas que passam através de uma unidade de área por unidade de tempo e é descrito segundo a primeira lei de Fick. O fluxo é proporcional ao gradiente de concentração através da membrana, isto é, há um movimento de gás a partir de regiões de alta concentração a regiões de baixa concentração, o que pode ser expresso na forma da seguinte equação:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

onde, D é difusividade (ou coeficiente de difusão), c(x) é a concentração e x é a posição através da membrana. Assumindo gradiente de concentração linear através da membrana, o fluxo pode ser aproximado por:

$$J = D \frac{c_2 - c_1}{l} \quad (2.2)$$

onde, $C_1 = C(l)$, e $C_2 = C(0)$ são as concentrações à jusante e à montante (correspondentes às pressões p_1 e p_2 , via isoterma de sorção $c(p)$), respectivamente, e l é a espessura da membrana, como visto na Figura 2.4.

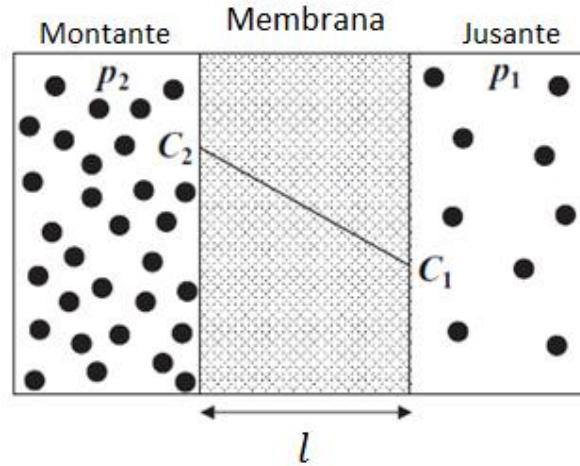


Figura 2.4: Representação esquemática do transporte através de uma membrana de PG com gradiente de concentração constante através da espessura. Adaptado de Yampol'skii e Freeman (2010).

O desempenho de membranas de diferentes materiais é comumente comparado usando a propriedade do material independente da espessura, a Permeabilidade P , que se relaciona com o fluxo da seguinte forma:

$$P = \frac{J \cdot l}{p_2 - p_1} = \left(\frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} \right) D \quad (2.3)$$

A permeabilidade de membranas densas é geralmente expressa em Barrer:

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

Em estruturas assimétricas, a permeabilidade por unidade de espessura, ou permeância, é mais utilizada para caracterizar o fluxo através da membrana. Nesse caso, a unidade utilizada é o GPU:

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

Através da introdução de um coeficiente de solubilidade S , isto é, a razão entre a concentração e a pressão, quando a isoterma de sorção pode ser representada pela lei de Henry, o coeficiente de permeabilidade pode ser expresso simplesmente como:

$$P = S \cdot D \quad (2.4)$$

Essa forma é útil, pois facilita o entendimento desta propriedade física, representando-a em termos de duas componentes:

- solubilidade, S , a qual é um componente de equilíbrio que descreve a concentração de moléculas de gás no interior da membrana, que é a força motriz;
- difusividade, D , que é um componente dinâmico que descreve a mobilidade das moléculas de gás no interior da membrana.

A separação de uma mistura de moléculas A e B é caracterizada pela seletividade ou fator de separação ideal, e é definida como a razão entre as permeabilidades dos componentes puros, ou seja, permeabilidades intrínsecas dos penetrantes no material polimérico, como expresso a seguir:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.5)$$

As propriedades permeabilidade e seletividade de membranas poliméricas estão intimamente relacionadas, uma vez que existe uma relação inversa entre elas, ou seja, seletividade elevada está normalmente associada à baixa permeabilidade e vice-versa (GHOSAL; FREEMAN, 1994).

Quando há a presença de poros ou defeitos na superfície da membrana, o transporte pode ocorrer por Difusão de Knudsen e/ou escoamento convectivo. Na difusão de Knudsen, uma vez que o percurso livre médio das moléculas é maior que o diâmetro do poro, elas se chocam mais com as paredes do poro do que entre si. Desta forma, as moléculas menores difundem-se mais rapidamente e a seletividade, neste caso, é proporcional à razão das massas molares dos componentes. Em membranas anisotrópicas utilizadas para a separação de gases o transporte ocorre através de uma sequência ou combinação destes mecanismos, entretanto, a seletividade e a resistência ao transporte associadas ao mecanismo de sorção e difusão são preponderantes, tornando pequena a contribuição da difusão de Knudsen.

2.2.2 Síntese de Membranas Poliméricas

A escolha de um material a ser utilizado na fabricação de uma membrana deve ser feita levando-se em consideração sua aplicação, a mistura de gases a que será submetida e o objetivo do processo. O desempenho da membrana deve então ser avaliado com relação às condições de operação, resistência mecânica e durabilidade da mesma (GHOSAL; FREEMAN, 1994).

O objetivo principal ao desenvolver um novo material para ser utilizado como membrana é alcançar um ponto em que o processo de separação de uma mistura binária seria de alto desempenho e economicamente viável, pois possui maior seletividade e permeabilidade (ROBESON, 2008).

O processo geralmente utilizado para a síntese de membranas poliméricas é o método de inversão de fases, que consiste na dissolução de um polímero em um determinado solvente, o espalhamento da solução polimérica e a indução da separação de fases da mesma. Geralmente, as membranas utilizadas nos sistemas de laboratório para a separação de misturas gasosas são densas homogêneas e simétricas, pois são facilmente sintetizadas e fornecem as propriedades intrínsecas de separação do polímero. Para obter

membranas planas, faz-se o espalhamento da solução em um suporte plano de vidro, teflon, tecido ou papel, formando um filme de espessura uniforme com a ajuda de uma faca de espalhamento. A Figura 2.5 apresenta de forma esquemática o processo de espalhamento da solução polimérica sobre a placa de vidro. Após a deposição do filme, pode-se promover a indução de separação de fases através das técnicas apresentadas a seguir.

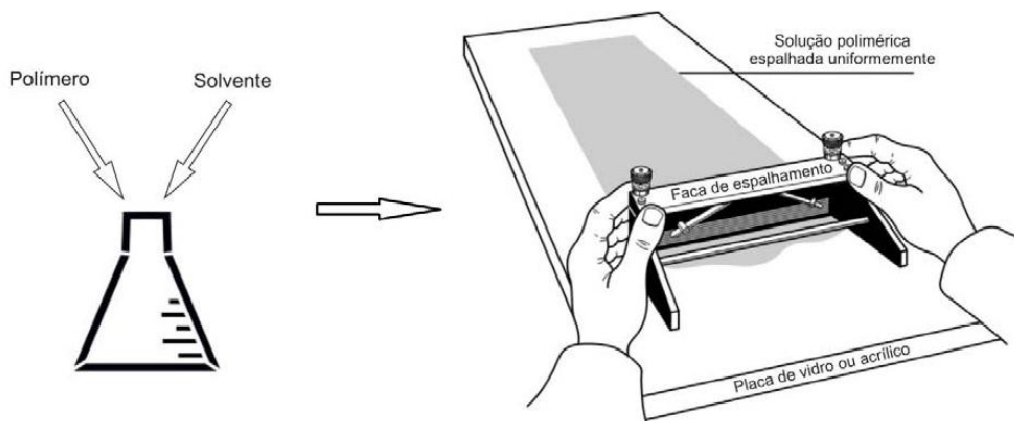


Figura 2.5: Representação da técnica de inversão de fases.
Extraído de Ambrosi (2012).

A indução da separação de fases da solução polimérica ocorre através de diferentes técnicas: imersão em um banho de coagulação contendo não solvente (método úmido), pela exposição à atmosfera inerte (método seco) ou ainda pela redução de temperatura. A solução polimérica torna-se termodinamicamente instável, ocorrendo então a separação em duas fases, uma rica em polímero, que dá origem à estrutura da membrana, e outra pobre em polímero, que origina os poros. A Figura 2.6 ilustra as principais técnicas de desestabilização da solução polimérica para a síntese de membranas pelo processo de inversão de fases.



Figura 2.6: Principais técnicas de indução de separação de fases em sistemas poliméricos.
Extraído de Ambrosi (2012).

Industrialmente, as membranas que são utilizadas nos processos são assimétricas integrais ou compostas e devem ter fluxo elevado para resultarem em um processo economicamente viável. Assim, as membranas devem possuir camada seletiva extremamente fina para oferecer a menor resistência possível à permeação.

2.3 Polímeros

Atualmente, as membranas mais usadas comercialmente para separação de CO₂ de correntes de gás natural são à base de acetato de celulose e polissulfonas, em módulos de fibras ocas ou espiral. As seletividades típicas para o par CO₂/CH₄ com esses polímeros variam entre 10-20% (BAKER; LOKHANDWALA, 2008). Outros materiais também têm ganhado espaço no mercado, como membranas de poliimida, poliamida, policarbonato, polieterimida, etc.

O desempenho das membranas poliméricas atuais atingiu um nível de estagnação e é difícil de conseguir uma melhoria significativa. Para tanto, se estuda o uso de membranas de matriz polimérica mista, onde as deficiências individuais de cada polímero podem ser superadas com a integração de materiais com propriedades diferentes (YEO et al., 2012).

A Quitosana (QS) e o Poli(álcool vinílico) (PVA) têm sido muito utilizados em trabalhos de pervaporação para separação de água e outros componentes orgânicos, como álcoois (FENG; HUANG, 1996; WANG et al., 1996; BURSHE et al., 1997; HUANG; PAL; MOON, 1999; NAM; LEE, 1999; HYDER; CHEN, 2009; ZHANG et al., 2010). Como a pervaporação e a permeação de gases são processos semelhantes, neste trabalho foi investigada a aplicação de misturas destes dois polímeros para separação de gases numa unidade de bancada. Desta forma, estes dois polímeros serão apresentados com maiores detalhes.

O PVA e a QS são solúveis em água e por isto, na maior parte das aplicações, as soluções poliméricas são reticuladas para conferir aos filmes sintetizados menor grau de hidrofiliabilidade e menor susceptibilidade ao inchamento, além de aumentar seu tempo de vida útil e reduzir a compactação quando submetidos a pressões elevadas (BURSHE et al., 1997; BOLTO et al., 2009)

2.3.1 Quitosana - QS

A Quitosana é um polímero obtido principalmente a partir da desacetilação alcalina da quitina, a qual é o segundo polímero natural mais abundante depois da celulose e é encontrado nos exoesqueletos de artrópodes e alguns fungos (COSTA JR.; MANSUR, 2008). Elevada hidrofiliabilidade, boa propriedade de formação de filme, alta resistência mecânica e química fazem da Quitosana um material muito promissor. Além disso, é um material de baixo custo que pode ser produzido a partir da quitina, encontrada nas conchas de crustáceos que são resíduos de indústrias de frutos do mar. Quitosana é um polímero ciclo-alifático; contém grupos amina ativos e grupos hidroxil que podem formar pontes de hidrogênio com água (SVANG-ARIYASKUL et al., 2006). Sua estrutura básica pode ser vista na Figura 2.7. Devido a esses dois grupos funcionais ativos, a Quitosana pode ser modificada quimicamente. A reticulação com produtos químicos como o glutaraldeído, o formaldeído, o ácido sulfúrico e outros ácidos carboxílicos permitem a

formação de ligações cruzadas com a cadeia polimérica principal, favorecendo a obtenção de redes e bloqueando os grupos amino com um agente bifuncional. Além disso, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas utilizando-se misturas com outros hidrogéis poliméricos sintéticos, como o PVA (SVANG-ARIYASKUL et al., 2006; COSTA JR.; MANSUR, 2008).

2.3.2 Poli(álcool vinílico) - PVA

O PVA é um polímero produzido pela polimerização do acetato de vinila seguida de reação de hidrólise do poli(acetato de vinila) em poli(álcool vinílico) (COSTA JR.; MANSUR, 2008). É um polímero alifático que contém grupos hidroxil e que também pode ser reticulado por glutaraldeído e ácidos carboxílicos (SVANG-ARIYASKUL et al., 2006). Suas principais características são alta hidrofiliabilidade, alto potencial anti-*fouling* e boa resistência química e mecânica (BOLTO et al., 2009). Sua estrutura é apresentada na Figura 2.7.

O PVA têm sido utilizado juntamente com a poli(vinilamina) (PVAm) na permeação de gases (DENG; HÄGG, 2010), e este segundo polímero apresenta grupos funcionais amino primários, assim como os da Quitosana, justificando sua substituição.

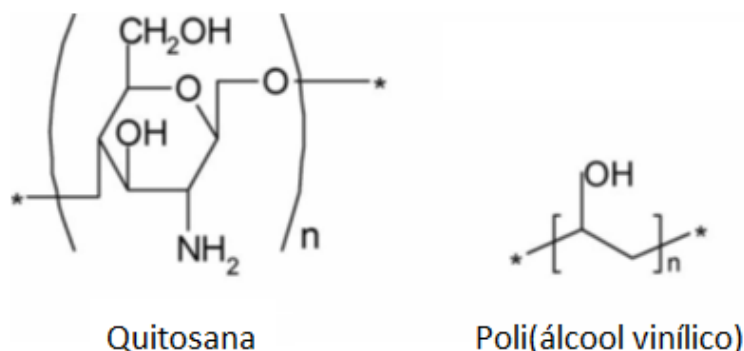


Figura 2.7: Estruturas da quitosana e do PVA.
Adaptado de Svang-Ariyaskul (2006).

2.4 Agentes Reticulantes

O processo de reticulação de um polímero ocorre com a ajuda de compostos reticulantes, que são moléculas de massa molar muito menor que a massa molar da cadeia principal entre duas ligações cruzadas consecutivas e normalmente apresentam dois grupos funcionais reativos que permitam a formação de ponte entre cadeias poliméricas (COSTA JR.; MANSUR, 2008).

O glutaraldeído (GA) (HCO–C₃H₆–CHO) é um agente reticulante normalmente usado na formação de redes de polipeptídios e proteínas devido à reatividade dos seus dois grupos aldeídos, que podem se ligar aos grupos amino (NH₂) da Quitosana e aos grupos hidroxil (OH) da Quitosana e do PVA. A reticulação da Quitosana com GA a torna mais resistente do ponto de vista físico e químico (SVANG-ARIYASKUL et al., 2006; COSTA JR.; MANSUR, 2008).

O acetaldeído, outro agente reticulante, possui menor poder de reticulação por apresentar um grupo funcional aldeído a menos que o glutaraldeído. A sua utilização pode facilitar o processo de síntese das membranas e o resultado final, uma vez que reticulantes mais fortes tendem a aumentar muito a viscosidade da solução ou tornam a membrana pronta mais quebradiça.

O ácido maleico é muito utilizado na literatura para reticulação do PVA. A presença dos grupos diésteres, provenientes do ácido maleico, aumentam o espaço intermolecular das cadeias poliméricas, facilitando a sorção. Além disso, esses grupos podem causar um aumento na seletividade da etapa de sorção. A reação de esterificação que ocorre entre o grupo carboxílico do ácido maleico e o grupo hidroxílico do polímero dificulta a cristalização do polímero, reduzindo assim a cristalinidade da membrana formada. Isso pode causar um aumento no fluxo observado, se comparado com uma membrana que não passou por esse tratamento químico (NOBREGA; GARCIA; HABERT, 1991; BURSHE et al., 1997).

2.5 Purificação do Gás Natural

Os processos convencionais utilizados atualmente para separação de gases são a destilação criogênica, absorção e adsorção. A separação de gases por membranas é adequada quando a vazão volumétrica da alimentação é baixa, quando a alimentação contém teores moderados do gás mais permeável e já se encontra em pressão elevada e à temperatura moderada, e o mais importante, quando não se deseja um produto de alta pureza ou recuperação de 100%.

Especificamente a respeito da purificação de gás natural, a tecnologia utilizada atualmente é a de absorção com aminas. Entretanto os processos de separação com membranas requerem menor uso de energia, causam menor impacto ambiental e têm significativa redução no espaço ocupado (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

De maneira geral, o gás natural apresenta massa específica menor que um e percentual de metano entre 75% e 90%, o que lhe confere alto poder energético; contém quantidades significativas de etano, propano e butano e de 1% a 3% de hidrocarbonetos de maior cadeia, além de outras impurezas, como água, nitrogênio, dióxido de carbono e compostos de enxofre. Embora a composição do gás bruto seja muito variável, a composição do gás comercializado é rigorosamente controlada, e para tanto ele precisa passar por uma série de tratamentos (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

O processamento de gás natural é, de longe, a maior aplicação industrial de separação de gases, mas os processos envolvendo membranas têm menos de 5% deste mercado, a quase totalidade voltada para a remoção de dióxido de carbono. O CO₂ deve ser removido para um nível menor que 8% (geralmente menor que 2%) para minimizar a corrosão das tubulações e atingir especificações técnicas. Como plantas baseadas em membranas são adequadas para correntes com altas concentrações de CO₂ e plantas de amina para correntes com baixas concentrações, a combinação de membranas para a remoção de maior parte do CO₂ do gás natural com as unidades de amina como sistemas de polimento oferece uma alternativa de baixo custo. No entanto, esta abordagem é limitada a plantas de grande porte, onde a economia global em custos de capital é grande

o suficiente para compensar o aumento da complexidade da planta. Plantas híbridas também têm sido utilizadas em projetos de recuperação de petróleo, onde o CO_2 é injetado numa formação de óleo para reduzir sua viscosidade. Petróleo, água e gás são removidos a partir da formação, o CO_2 é separado do gás produzido e reinjetado no sistema (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

Um gráfico esquemático que ilustra o efeito da taxa de fluxo de gás e da composição de dióxido de carbono sobre a escolha dos processos de separação é mostrado na Figura 2.8. Muitas questões específicas do local podem alterar este gráfico. Sistemas de membranas, por exemplo, estão fortemente favorecidos em plataformas *offshore*, principalmente por serem unidades compactas, se comparadas com as de amina.

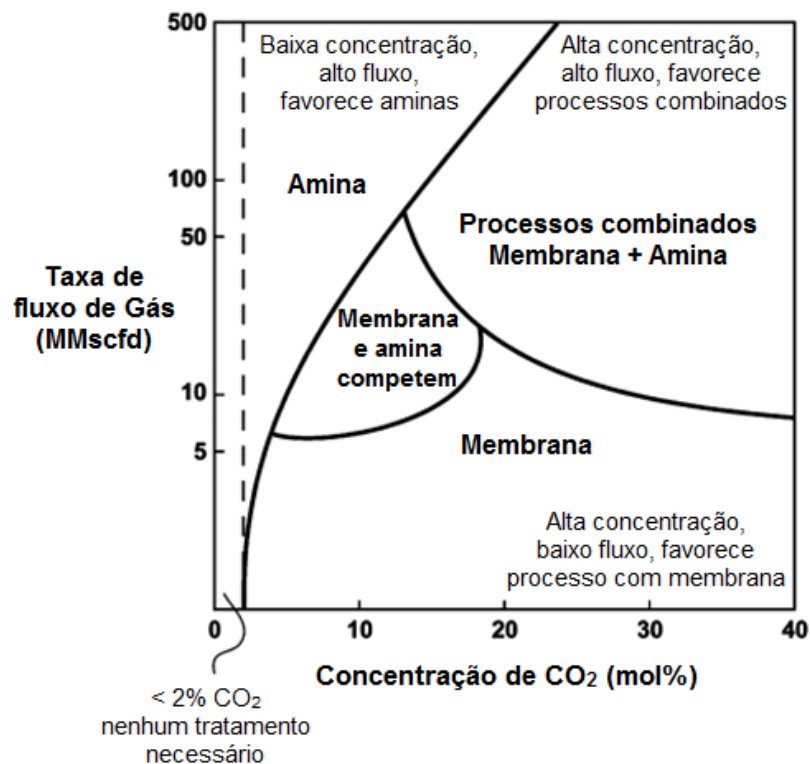


Figura 2.8: Gráfico esquemático para escolha da tecnologia de remoção de CO_2 baseada na sua concentração e na taxa de fluxo da corrente gasosa.

Adaptado de Baker e Lokhandwala (2008).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, os materiais e métodos utilizados são detalhadamente descritos. O capítulo aborda, essencialmente, a síntese e a caracterização das membranas poliméricas. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Separação com Membranas, LASEM, no Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Para a síntese das membranas foram utilizados Quitosana de baixa viscosidade (<200 mPa.s, 1% em ácido acético a 20 °C) extraída da casca de camarões (material insolúvel <1%), fornecida por Sigma Aldrich Co., poli(álcool vinílico) (PM=72000), ácido maleico (pureza mínima 99%), acetaldeído (PA - pureza mínima 99,5%) e ácido acético glacial (PA), todos os quatro da Vetec Química Fina Ltda. Os gases CO₂ (99,99%), CH₄ (99,5%) e N₂ (99,999%) utilizados nos testes foram adquiridos da Linde Gases Ltda e utilizados sem tratamento prévio.

3.1 Soluções Poliméricas

Soluções poliméricas com diferentes quantidades dos polímeros base PVA e QS foram preparadas com o objetivo de avaliar se existiam diferenças significativas na permeação dos gases através das membranas e na seletividade. Optou-se por composições em que um dos polímeros predominasse e o outro funcionasse como um aditivo nas proporções 9:1 em massa.

Testes preliminares da síntese de membranas, realizados com solução polimérica de Quitosana e glutaraldeído mostraram que este reticulante dificultou o processo de síntese dos filmes poliméricos, impedindo a realização do espalhamento da solução ou até mesmo tornando alguns filmes prontos quebradiços. Desta forma, optou-se por avaliar a influência de dois reticulantes diferentes, ácido maleico e acetaldeído, com os mesmos objetivos.

A solução de Quitosana 3% (m/m) foi obtida pela dissolução de pó do polímero em uma solução de ácido acético 3% (v/v), com agitação mecânica em temperatura ambiente (20 a 25°C) por 20 horas. Em seguida, a solução polimérica foi filtrada para remoção de materiais não dissolvidos (quitina). A solução de PVA 3% (m/m) foi obtida pela dissolução dos *pellets* do polímero em água destilada e deionizada, com agitação magnética a temperatura ambiente (20 a 25°C) por 20 horas. Não foi feito nenhum tratamento posterior nessa solução.

Antes de se fazer a mistura (blenda) das soluções poliméricas ajustou-se o pH da solução de PVA para 2±0,04 com ácido acético PA, tendo em vista que a Quitosana é solúvel em meios ácidos. Foram preparadas quatro soluções a partir da mistura das soluções originais dos dois polímeros, com diferentes composições, conforme apresentado na Tabela 3.1. Os dois reticulantes foram utilizados em solução. No momento do preparo das soluções A e B, ácido maleico foi adicionado e as mesmas ficaram em agitação magnética por 30 minutos para completa mistura do ácido e depois em repouso até o espalhamento. O acetaldeído, por ser um reticulante mais forte do que o ácido maleico só foi adicionado às soluções C e D no momento do espalhamento, pois

tende a formar um gel extremamente viscoso que poderia dificultar o espalhamento do mesmo.

Tabela 3.1: Composição das soluções poliméricas utilizadas para a síntese das membranas.

| | <i>Solução A</i> | <i>Solução B</i> | <i>Solução C</i> | <i>Solução D</i> |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Quitosana (m%) | 0,3 | 2,7 | 0,3 | 2,7 |
| PVA (m%) | 2,7 | 0,3 | 2,7 | 0,3 |
| Reticulante | Ác. Maleico | Ác. Maleico | Acetaldeído | Acetaldeído |
| Quantidade reticulante (m%) | 1 | 1 | 0,3 | 2,7 |

3.2 Síntese das membranas via inversão de fases

Neste trabalho utilizou-se a técnica de inversão de fases por evaporação de solvente, uma vez que esta é a técnica mais utilizada industrialmente para a síntese de membranas poliméricas.

Após o preparo das soluções, as membranas foram espalhadas sobre placas de vidro limitadas por quadros de EVA de 7x7 cm, como pode ser observado no esquema passo-a-passo apresentado na Figura 3.1 e o detalhe da placa é apresentado na fotografia da Figura 3.2. Após, foram colocadas em uma estufa a 50°C para secarem durante 62 horas. Alguns espalhamentos foram feitos sobre placas de vidro forradas com teflon, material este que permite remover os filmes poliméricos com maior facilidade. Como algumas soluções eram pouco viscosas o espalhamento com o auxílio de facas calibradas (extensores) não foi possível, então se mediu a massa aproximada de cada porção de solução contida nos quadros, procurando manter uma igualdade entre elas.

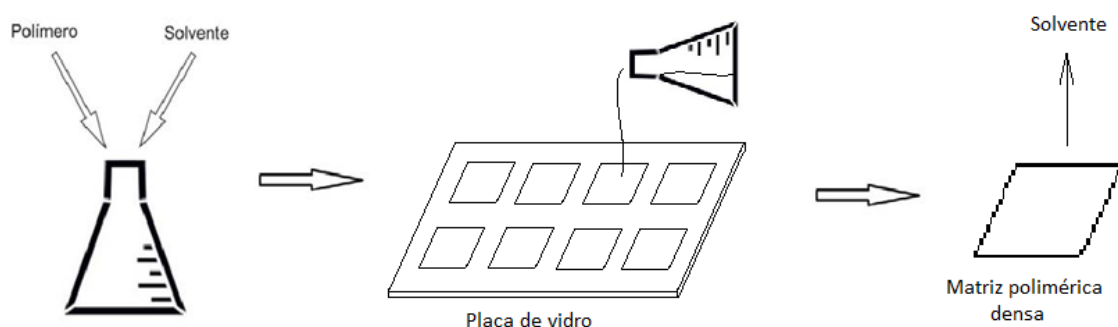


Figura 3.1: Sequência de etapas na síntese de membranas por inversão de fases por evaporação do solvente em condições ambiente.

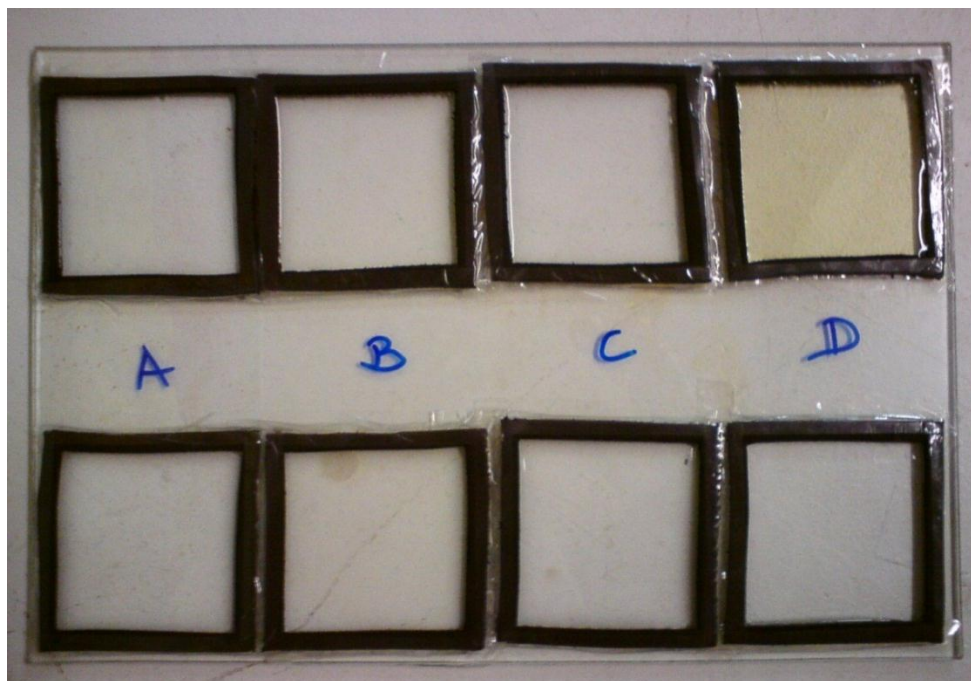


Figura 3.2: Fotografia de uma placa de vidro contendo os quadros de EVA e as membranas.

3.3 Caracterização das membranas

A caracterização das membranas neste estudo serve essencialmente como base para avaliar suas propriedades e sua capacidade de separação dos gases testados. Os parâmetros listados a seguir foram determinados:

- espessura;
- permeabilidade;
- seletividade ideal;
- morfologia (MEV).

3.3.1 Determinação da Espessura da Membrana

A espessura total das membranas foi medida utilizando-se um micrômetro digital (modelo MDC-25MJ da Mitutoyo Corporation) com resolução de 0,001 mm numa faixa de medição de 0 a 25 mm. Foi feita uma média das medidas de pelo menos 5 pontos diferentes de cada membrana.

3.3.2 Determinação da Permeabilidade e da Seletividade Ideal

Testes de permeabilidade foram realizados com as membranas sintetizadas, utilizando-se uma unidade de bancada, cuja representação esquemática está apresentada na Figura 3.3. O sistema compreende um módulo de aço inoxidável (célula de permeação) onde é inserida uma membrana com área aproximada de 13 cm² e que permite o escoamento transversal dos gases. A membrana sintetizada é colocada sobre outra

membrana de não-tecido de poliéster retirada de membranas de OI comercial para aumentar a sua resistência mecânica evitando que o filme polimérico rasgue ao ser colocado dentro do módulo. Ainda, dentro do módulo existe um disco poroso de aço inoxidável que serve como suporte da membrana. Tanto a membrana de poliéster como o suporte de aço não influenciam nas propriedades de permeação. Um bolhômetro é utilizado para medição da vazão de gás quando o fluxo através da membrana é elevado.

A pressão de alimentação da célula é controlada através da válvula V07 que permite um ajuste fino na faixa de pressão de 0 a 11 bar. O transdutor de pressão TP01 é calibrado para a faixa de pressão de 0 a 4 bar. As válvulas V04, V05 e V06 são para selecionar a entrada do gás de teste. A válvula V10 de *by-pass* fica normalmente fechada.

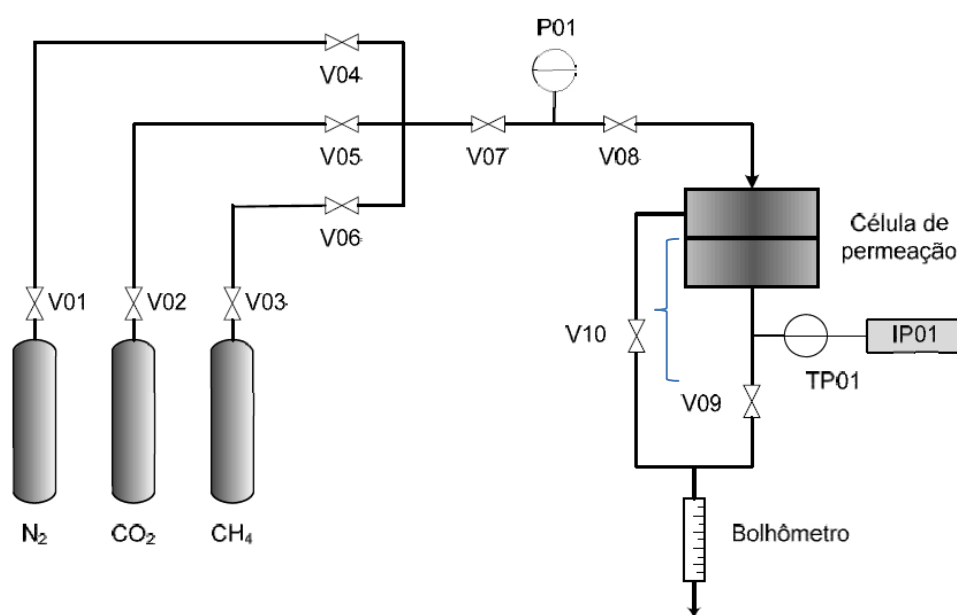


Figura 3.3: Representação esquemática da unidade de bancada de permeação de gases. Adaptado de Ambrosi (2012).

Os três gases foram usados individualmente e após ajustar a pressão de alimentação mediu-se o tempo que uma bolha leva para percorrer o volume estipulado V de 2 cm^3 no bolhômetro. Os testes foram realizados com um dia de intervalo para cada gás e antes de iniciar os experimentos foi feito vácuo no sistema por 1 hora para eliminar gases solubilizados na membrana. O fluxo então é calculado.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (3.1)$$

A equação utilizada nos cálculos de permeabilidade foi ajustada a partir da Equação 2.2, isolando a variável permeabilidade e convertendo o fluxo de gás coletado no bolhômetro das condições de operação (pressão atmosférica e temperatura ambiente) para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP):

$$P = \frac{22414 V l P_{amb}}{R \cdot T t A (P_2 - P_1)} \quad (3.2)$$

onde V é o volume de gás, t é o tempo, R é a constante universal dos gases ($6236,56 \text{ cm}^2 \cdot \text{cmHg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura, A é a área da membrana, p_2 é a pressão no lado da alimentação e p_1 a pressão no lado do permeado.

Quando a permeabilidade de uma membrana é muito baixa e não pode ser medida pelo fluxo de gás em um bolhômetro (método diferencial), realizam-se medidas do aumento da pressão do lado do permeado com o tempo (registrado pelo instrumento TP01 e IP01 na Figura 3.3), fechando-se a válvula V09. Esse é o chamado Método Integral. Conhecendo-se o volume no qual o gás fica armazenado (entre a membrana e a válvula), a permeância (razão entre Permeabilidade e espessura da membrana) é calculada pela equação abaixo:

$$\frac{P}{l} = \frac{dP}{dt} \cdot \left(\frac{V_{\text{sistema}}}{A \cdot \Delta P} \right) \cdot \left(\frac{T_{CNTP}}{T_{amb} \cdot P_{CNTP}} \right) \quad (3.3)$$

onde dP/dt pode ser aproximado pela diferença de pressão crescente observada durante certo tempo e ΔP é a pressão transmembrana, que é a diferença entre a pressão da alimentação e a do permeado.

3.3.3 Análise Morfológica

As membranas também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Essa técnica é muito utilizada na análise da estrutura da membrana, da morfologia e da espessura da camada seletiva. As amostras foram obtidas cortando as membranas com uma lâmina bem afiada, que foram colocadas em *stubs* e inseridas no microscópio Hitachi TM3000 do Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS. As amostras foram analisadas com uma energia 15 kV.

4 Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante as etapas realizadas no presente estudo. Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos na síntese dos filmes/membranas poliméricos. Após, apresentam-se os resultados das técnicas de caracterização, realizados com os filmes poliméricos prontos.

4.1 Síntese das membranas

Com o intuito de se melhorar alguns aspectos das membranas sintetizadas e para ter repetitividade dos resultados foram feitos três lotes de membranas seguindo os passos listados no capítulo Materiais e Métodos.

a) 1º lote:

As soluções poliméricas de blenda foram espalhadas sobre placas de vidro limitadas pelas molduras de EVA. No total obtiveram-se onze membranas. Uma placa contendo oito membranas, após passar pela secagem na estufa, foi submersa em água para que os filmes descolassem da placa. No entanto, essa manobra se mostrou inadequada, pois apesar de as membranas estarem reticuladas todas incharam e se romperam quando entraram em contato com a água. Dessa forma, restaram para serem testadas apenas as membranas das soluções B e C sintetizadas em outra placa.

Fez-se o teste de permeabilidade em uma das membranas B (cerca de 10 dias após sua secagem) e esta não apresentou permeabilidade a nenhum dos gases ($e=43 \mu\text{m}$). Acredita-se que a espessura da membrana esteja tão elevada que não foi detectado fluxo de gás através da membrana nas condições testadas. Também, é possível que o grau de reticulação da solução polimérica tenha sido muito elevado. A membrana C começou a ser testada e apresentou fluxos muito baixos que não puderam ser lidos no bolhômetro. A técnica integral de medição teve que ser adotada para medir a permeabilidade dos gases e, para isto, foi necessário medir o volume correspondente ao lado permeado do sistema (membrana até a válvula). A medição foi realizada com água destilada a 25°C, obtendo-se um volume de 7 cm³. O sistema foi secado com gás e a membrana C foi recolocada no módulo para retornar aos testes. Entretanto, acredita-se que a membrana tenha absorvido alguma umidade remanescente no módulo e inchado, pois os fluxos dos gases ficaram muito altos e a membrana não apresentou seletividade.

b) 2º lote:

Levando-se em consideração a experiência da síntese de membranas do lote anterior, algumas medidas foram tomadas a fim de se melhorar a qualidade das membranas obtidas. Como as espessuras das membranas anteriores ficaram muito elevadas, decidiu-se reduzir a massa de solução adicionada dentro de cada moldura a fim de se obter uma membrana mais fina. Também foi testado o espalhamento sobre uma membrana porosa

de não-tecido de poliéster retirada de membranas de OI comercial, que atuou como suporte.

- Solução A: foram preparadas três membranas sobre placa de vidro, contidas em molduras, mas devido à baixa espessura dessas membranas elas não puderam ser removidas da placa. Foi preparada uma membrana espalhando a solução sobre um suporte, porém ela não foi testada. Devido ao fato de que os filmes não puderam ser removidos do vidro espalharam-se duas membranas sobre placa de vidro revestida com teflon, contidas em molduras. Esses filmes apresentaram espessura de 50 μm e 33 μm e nenhum dos dois apresentou permeabilidade aos gases testados.

- Solução B: a membrana espalhada sobre o suporte teve espessura total de 135 μm (suporte 96 μm e filme 39 μm) e não foi permeável. Das três membranas espalhadas direto sobre a placa de vidro, duas foram testadas e não apresentaram permeabilidade (espessuras de 44 e 50 μm).

- Solução C: das três membranas espalhadas direto sobre a placa de vidro, uma não foi testada. Uma delas ($e=35 \mu\text{m}$) começou a ser testada num dia e apresentou permeabilidade. Os testes foram retomados no dia seguinte, mas ela se rompeu quando foi aplicado vácuo sobre o sistema. A terceira membrana ($e=23,3 \mu\text{m}$) foi testada como descrito no capítulo anterior e apresentou permeabilidade. Os seus resultados serão descritos posteriormente com o código C2NC.

- Solução D: das 2 membranas espalhadas direto sobre a placa de vidro, uma não foi testada e a outra, com espessura igual a 65 μm não apresentou permeabilidade. Esses filmes apresentaram coloração amarelo escuro, que é um indicativo do alto grau de reticulação. A Figura 4.1 apresenta uma fotografia da membrana sintetizada a partir da solução D e reticulada com acetaldéido 1:1 QS.



Figura 4.1: Fotografia da membrana sintetizada a partir da solução D e reticulada com Acetaldeído 1:1 QS.

c) 3º Lote:

Como a maioria das membranas testadas do lote anterior não apresentaram permeabilidade aos gases decidiu-se reduzir o teor de reticulante acetaldeído nas soluções C e D.

- Solução A: foram preparadas duas membranas sobre placa de vidro, contidas em molduras, mas devido à sua baixa espessura elas se romperam ao se tentar removê-las da placa. Então, se espalhou a solução sobre a placa de vidro revestida com teflon, gerando duas membranas. Uma delas ($e=16,8 \mu\text{m}$) foi testada, apresentou permeabilidade e seus resultados serão detalhados mais adiante com o código A3TC.

- Solução B: as duas membranas sobre a placa de vidro estavam muito finas ($e=23 \mu\text{m}$) e quebradiças e se romperam antes de serem testadas. Duas outras foram feitas espalhando a solução sobre placa revestida com teflon. Uma delas ($e=20 \mu\text{m}$) apresentou altíssimo fluxo dos gases, enquanto a outra ($e=23 \mu\text{m}$) apresentou boa permeabilidade e seus resultados serão detalhados mais adiante com o código B3NT. Foram feitos filmes espalhando a solução com o auxílio de facas calibradas. O filme espalhado sobre suporte não ficou homogêneo e não foi testado e o filme sobre placa revestida com teflon ficou muito fino e quebradiço e por isso também não pôde ser testado.

- Solução C: das duas membranas espalhadas direto sobre a placa de vidro, uma não foi testada e a outra ($e=27 \mu\text{m}$) não apresentou permeabilidade.

- Solução D: das duas membranas espalhadas direto sobre a placa de vidro, uma não foi testada e a outra, com espessura igual a $25 \mu\text{m}$ apresentou permeabilidade e seus resultados serão detalhados mais adiante com o código D3NC. Foram feitos filmes espalhando a solução com o auxílio de facas calibradas. O filme espalhado sobre placa revestida com teflon não ficou uniforme e quando testado apresentou altíssima permeabilidade aos gases, mesmo a baixas pressões. O filme espalhado sobre suporte não ficou homogêneo e não foi testado.

Resumo da síntese das membranas:

Observando-se os resultados obtidos na síntese dos três lotes de membranas, nota-se que nenhuma membrana do primeiro lote obteve permeabilidade aos gases testados. Do segundo lote, apenas os filmes da solução D foram permeáveis e puderam ser caracterizados. Do terceiro lote, as membranas preparadas a partir das soluções A, B e D foram caracterizadas, sendo os resultados apresentados a seguir.

4.2 Testes de Permeabilidade

Quase todas as membranas sintetizadas foram testadas para avaliar suas propriedades quanto à permeabilidade aos gases N_2 , CH_4 e CO_2 e também à seletividade ideal. Procurou-se, na medida do possível, fazer os testes em quatro pressões de alimentação diferentes, a fim de se obter resultados representativos e abrangentes. Os

testes foram realizados à temperatura ambiente, variando entre 25 e 30°C. Serão apresentados a seguir os resultados mais relevantes para o trabalho. Para facilitar o entendimento e a comparação entre as membranas ao longo da discussão, elas serão nomeadas como mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Nomenclatura adotada para as membranas testadas e seu significado.

| Nome da Membrana | Composição e tipo de espalhamento |
|------------------|---|
| A3TC | Solução: A – 90% PVA, 10% QS, ác. Maleico Lote: 3 Tipo de espalhamento: molduras em placa revestida com teflon |
| B3TC | Solução: B – 10% PVA, 90% QS, ác. Maleico Lote: 3 Tipo de espalhamento: molduras em placa revestida com teflon |
| C2NC | Solução: C – 90% PVA, 10% QS, Acetaldeído 1:1 QS (p/p) Lote: 2 Tipo de espalhamento: molduras em placa de vidro |
| D3NC | Solução: A – 10% PVA, 90% QS, Acetaldeído 1:2 QS (p/p) Lote: 3 Tipo de espalhamento: molduras em placa de vidro |

Membrana A3TC

Essa membrana foi a última das quatro apresentadas neste capítulo a ser testada devido às dificuldades encontradas durante a síntese de membranas da solução A. Devido ao fato de ela ter apresentado baixos fluxos de gases, sua permeabilidade foi determinada pelo método integral e calculada pela Equação 3.3, para as pressões de alimentação de 8 e 10 atm. Em ambos os casos a seletividade ideal foi baixa.

Na Figura 4.2 é apresentada a curva de permeância *versus* tempo de operação para os três gases para a membrana A3TC para a pressão de 10 atm, onde se observa que os gases CO₂ e CH₄ alcançaram o estado estacionário da permeação através da membrana em até 100 minutos de operação, com exceção do nitrogênio, que levou cerca de 200 minutos. O comportamento da permeação na pressão de 8 atm foi semelhante ao de 10 atm e não será apresentado.

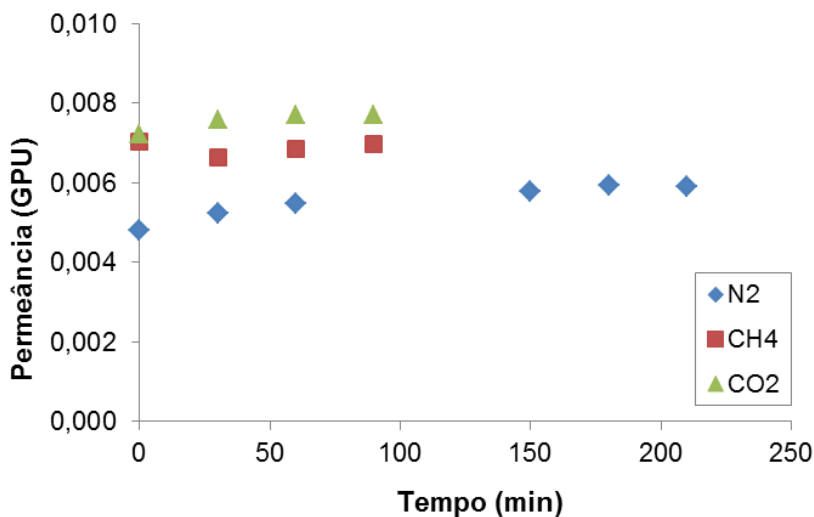


Figura 4.2: Permeância dos gases (N_2 , CH_4 e CO_2) ao longo do tempo na pressão de alimentação de 10 atm na membrana A3TC.

Na Figura 4.3 estão apresentadas as seletividades para os pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 , e observa-se que estas estão muito próximas da unidade, indicando que a seletividade ideal é muito baixa ($\alpha \approx 1$).

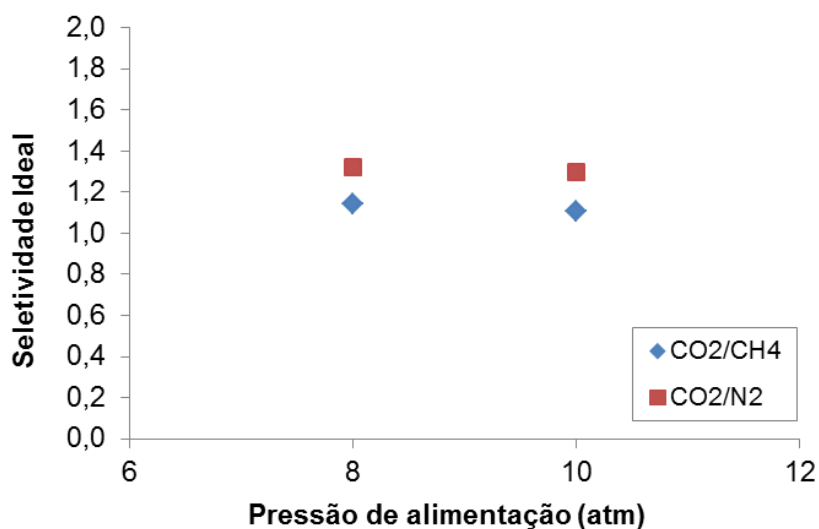


Figura 4.3: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal para a membrana A3TC para os pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 .

Na Figura 4.4 são apresentadas as fotomicrografias de uma membrana da solução A, porém não é a mesma dos resultados mencionados, pois no dia em que a análise MEV foi realizada a membrana A3TC estava em teste dentro do módulo. A membrana que pode ser vista nas imagens seria nomeada como A2TC e apresenta espessura de 33 μm , enquanto a A3TC tem espessura de 16,8 μm .

Como pode ser visto na Figura 4.4 (a), a superfície da membrana apresenta alguns riscos, que provavelmente são devidos a imperfeições na superfície do teflon. Nota-se

também que apesar disso sua superfície é bastante uniforme e não apresenta poros de um tamanho que possa ser observado com ampliação de 1000 vezes. Na parte (b) observamos a seção transversal da membrana densa simétrica.

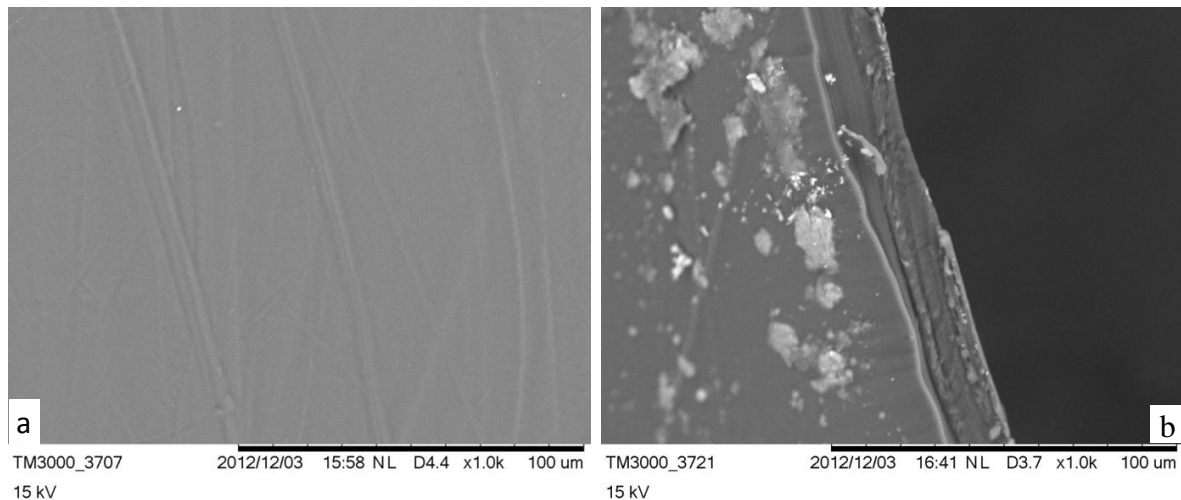


Figura 4.4: Fotomicrografias da membrana A2TC. (a) Superfície; (b) Seção transversal

Membrana B3TC

Essa membrana foi testada em três dias medindo-se o fluxo de gases pelo bolhômetro (método diferencial). Novamente só foram obtidos dados mensuráveis de fluxo para as duas pressões mais altas, 8 e 10 atm. A permeância calculada pela Equação 3.2 não foi muito alta para nenhum dos três gases, com valores variando entre 3 e 9 GPU. Na Figura 4.5, que indica o comportamento da permeância dos gases com relação ao tempo, é possível perceber que o estado estacionário não foi atingido em 100 minutos de operação para nenhum dos gases, indicando que seria necessário que os gases passassem através da membrana por um tempo muito maior para atingir o equilíbrio. O CO_2 , por exemplo, levaria um tempo ainda maior que o N_2 e o CH_4 para atingir este equilíbrio, uma vez que por ser mais condensável que os outros gases têm mais moléculas solubilizadas na membrana, demorando mais para se difundir e estabelecer um fluxo constante. A tendência adequada de estabilização pode ser facilmente notada para o CH_4 na Figura 4.5 (a).

Para a pressão de 8 atm, Figura 4.5 (b), nota-se que a permeância do CO_2 foi menor que a observada para os outros gases, resultando em uma seletividade ideal em torno de 0,5 para os pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 . Os dados de seletividade para os pares mencionados estão apresentados na Figura 4.6. Este comportamento pode ter sido ocasionado por alterações nas condições climáticas do ambiente, uma vez que a leitura da permeância do CO_2 em 8 atm foi realizada em um dia diferente da permeância em 10 atm. Acredita-se que a umidade relativa tenha alterado a estrutura da membrana e a temperatura pode ter tido efeito sobre os coeficientes de transporte: sorção e difusão. Uma hipótese que também poderia justificar o fato de a seletividade ser menor que 1 é a de que estaria ocorrendo na membrana o mecanismo de difusão de Knudsen ao invés de sorção-difusão, ou o material da membrana pode apresentar maior afinidade pelo outro gás.

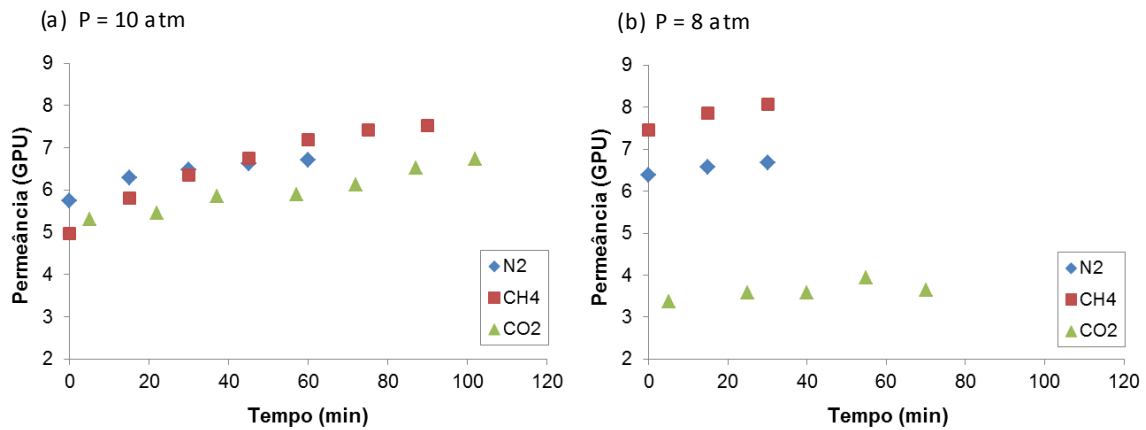


Figura 4.5: Permeância dos gases ao longo do tempo a diferentes pressões de alimentação para a membrana B3TC: (a) 10 atm e (b) 8 atm.

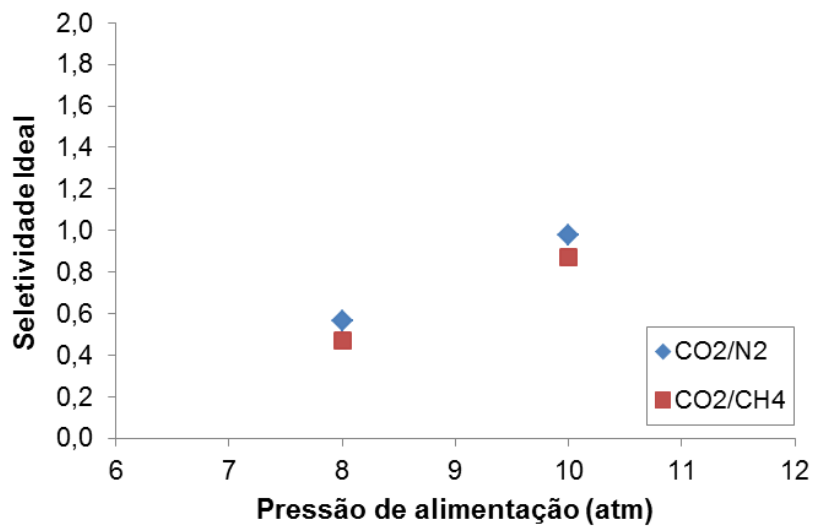


Figura 4.6: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal para a membrana B3TC.

Na Figura 4.7 é apresentada uma fotomicrografia da superfície da membrana, na qual não se observam poros ou defeitos nas condições de análise.

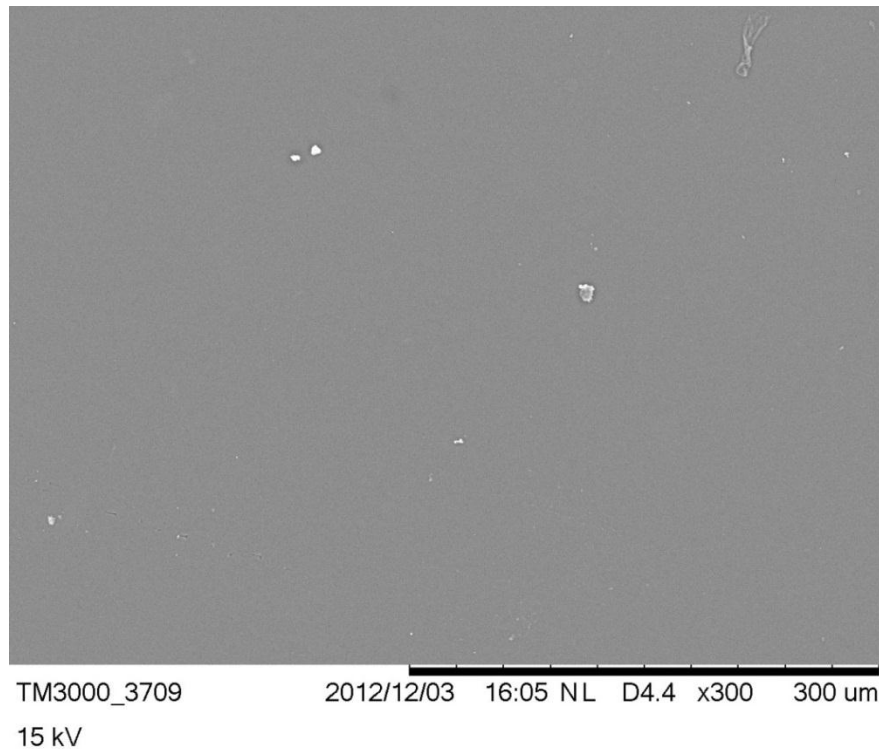


Figura 4.7: Fotomicrografia da superfície da membrana B3TC.

Membrana C2NC

A membrana C2NC foi testada em três dias medindo-se o fluxo de gases pelo bolhometro. Foram obtidos dados para três pressões de alimentação, 6, 8 e 10 atm. A Figura 4.8 apresenta os resultados de permeância dos gases para esta membrana. A permeância calculada para o CO₂ foi menor que para os outros dois gases, principalmente na pressão menor, resultando numa seletividade ideal em torno de 0,52 para os dois pares CO₂/CH₄ e CO₂/N₂. Os dados de seletividade para os pares mencionados estão apresentados na Figura 4.9. Como na membrana B3TC, a seletividade foi menor que 1 e supõe-se que o mecanismo de separação que ocorre na membrana seja o da difusão de Knudsen.

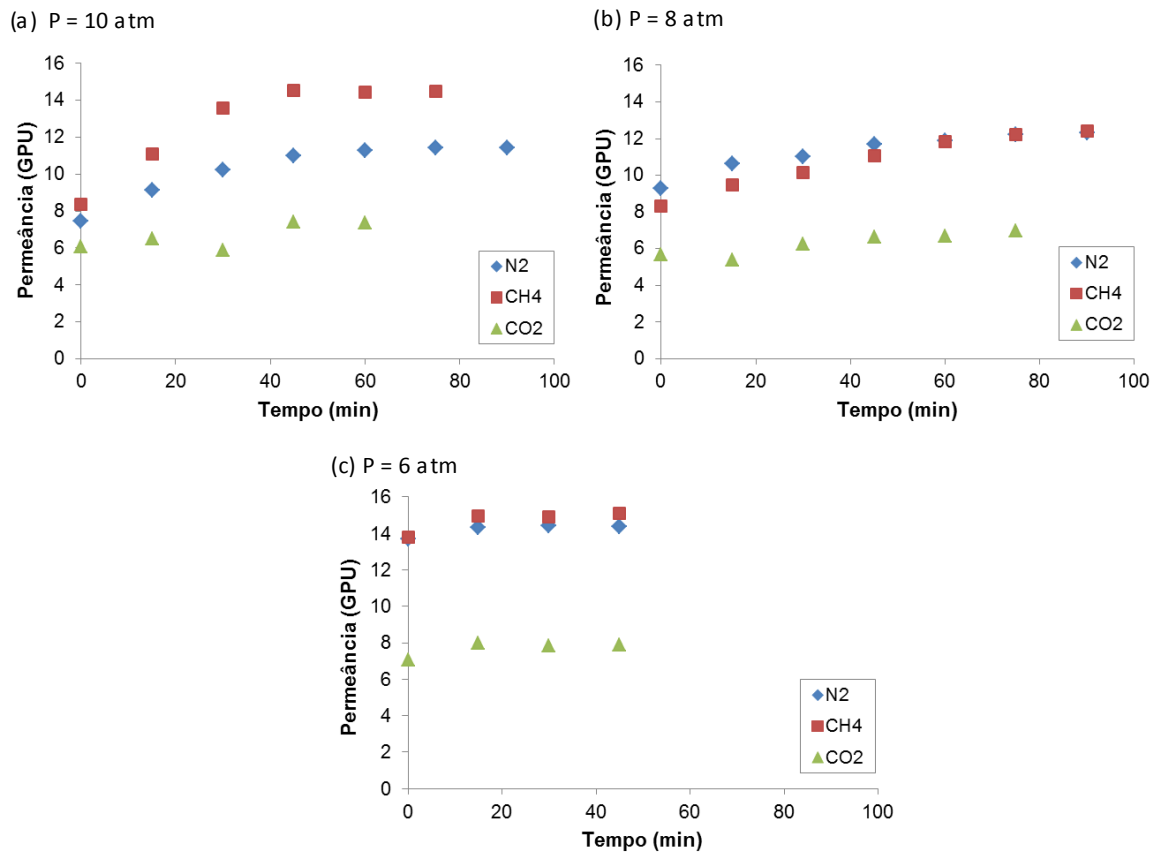


Figura 4.8: Permeância dos gases ao longo do tempo a diferentes pressões de alimentação para a membrana C2NC: (a) 10 atm, (b) 8 atm e (c) 6 atm.

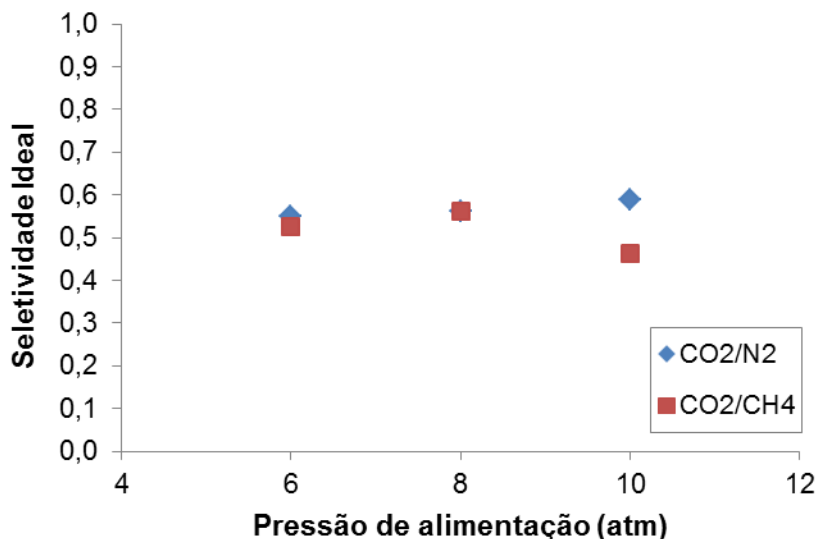


Figura 4.9: Efeito da pressão de alimentação na seletividade ideal para a membrana C2NC.

Na Figura 4.10 (a) é apresentada uma fotomicrografia da superfície da membrana C2NC, na qual se observam alguns riscos, provavelmente devido à superfície onde a membrana foi espalhada, e algumas partículas de sujeira; na Figura 4.10 (b), é apresentada a seção transversal desta membrana.

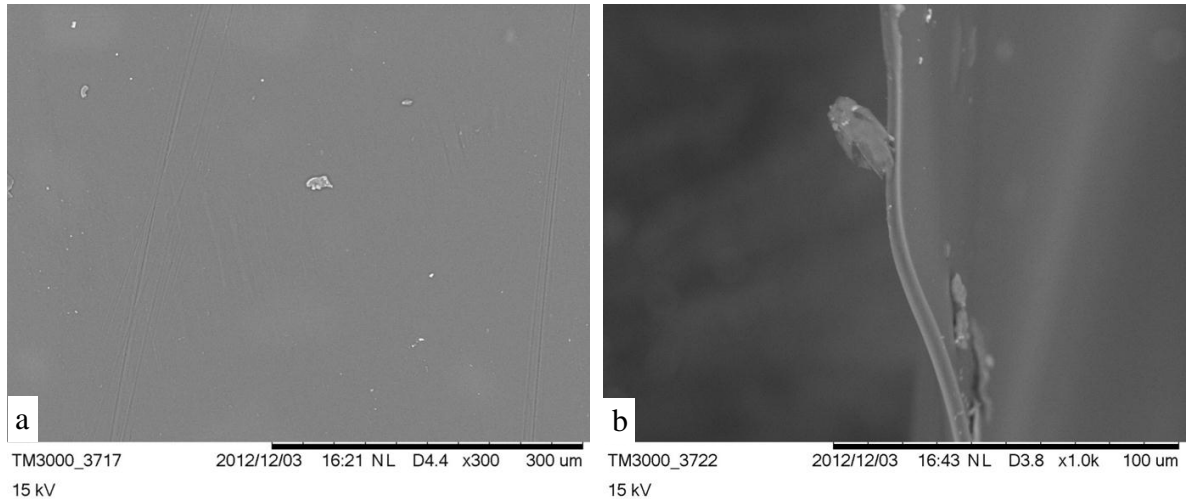


Figura 4.10: Fotomicrografias da membrana C2NC. (a) Superfície; (b) Seção transversal.

Membrana D3NC

A membrana D3NC foi testada em três dias medindo-se o fluxo de gases pelo bolhômetro. Foram obtidos dados para quatro pressões de alimentação, 4, 6, 8 e 10 atm.

Na Figura 4.11 estão apresentados os resultados de permeância para os três gases testados. Todos os testes iniciaram pela maior pressão e depois de atingido o equilíbrio, passou-se a medir o fluxo para a pressão seguinte. A permeância calculada para todos os gases nessa membrana foi muito maior que para as outras, com valores entre 35 GPU para N_2 em 10 atm e 107 GPU para CO_2 em 4 atm. Essa membrana apresentou um comportamento típico de membranas vítreas densas, em que a permeância diminui com o aumento da pressão.

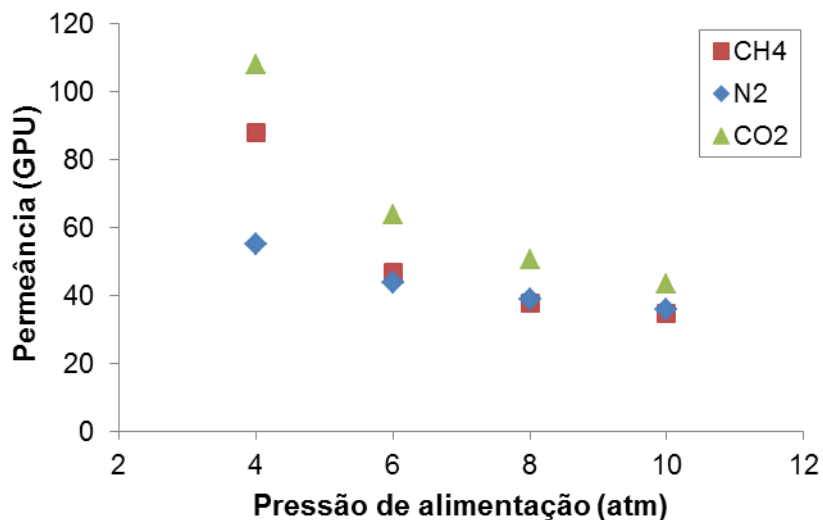


Figura 4.11: Permeância em função da pressão de alimentação para os gases testados para a membrana D3NC.

Na Figura 4.12 estão apresentados os resultados de seletividade ideal para os pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 para a membrana D3NC. Essa membrana apresentou seletividade ideal calculada maior que 1 para os dois pares mencionados em todas as pressões testadas.

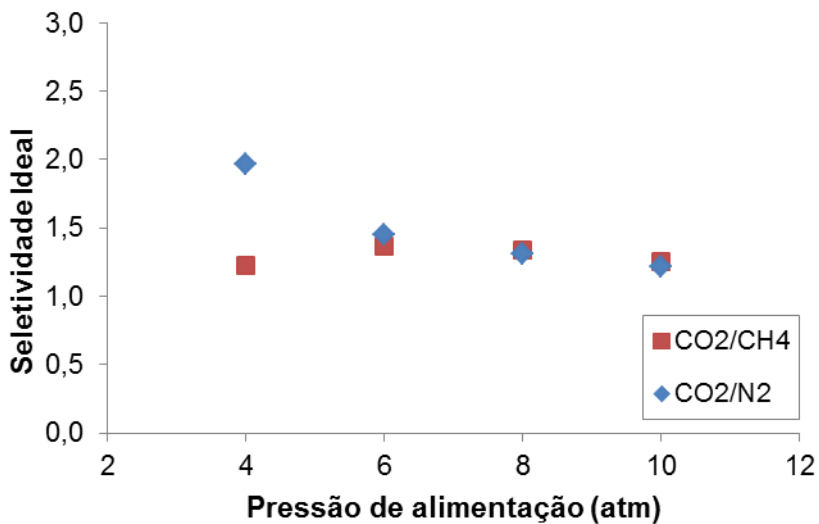


Figura 4.12: Seletividade em função da pressão de alimentação para os pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 para a membrana D3NC.

Na Figura 4.13 é apresentada uma fotomicrografia da membrana D3NC, onde é possível ver que ela possui espessura de aproximadamente $21 \mu\text{m}$. Na Figura 4.14 é possível observar a superfície da membrana densa.

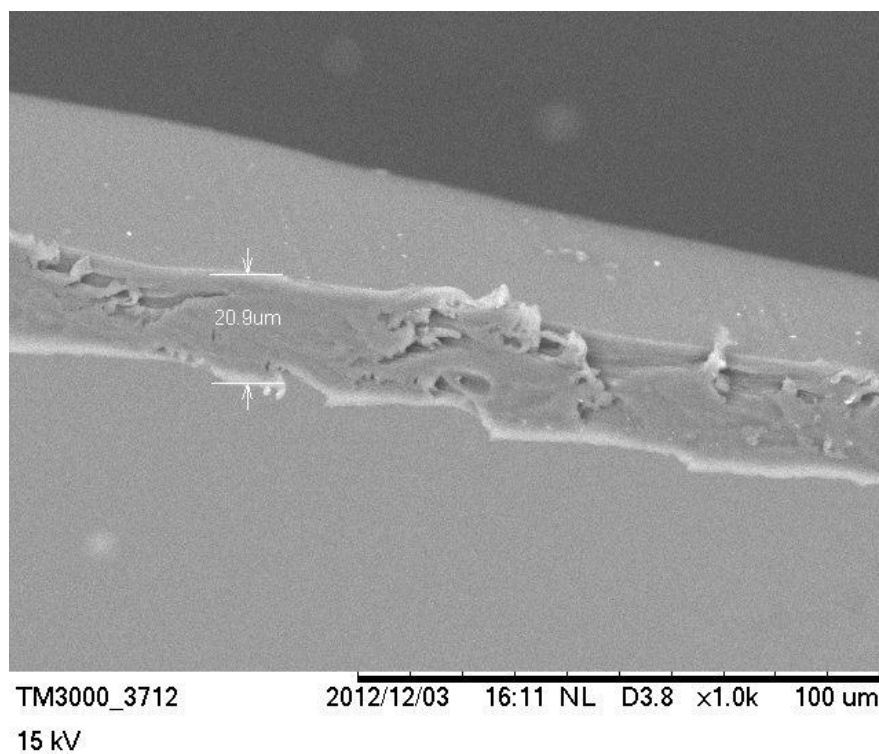


Figura 4.13: Fotomicrografia da seção transversal da membrana D3NC.

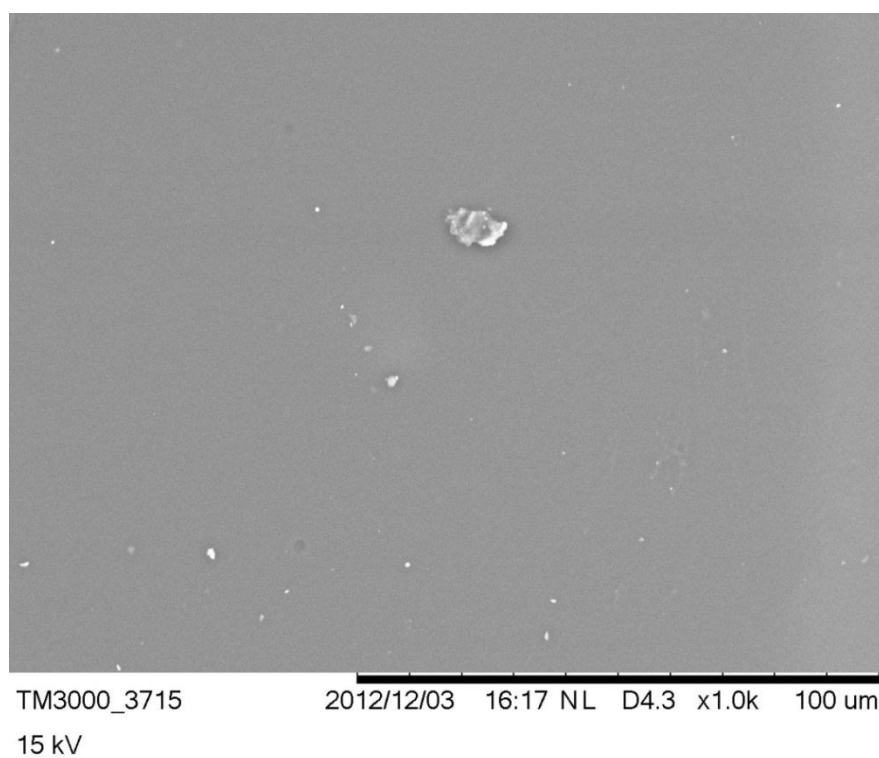


Figura 4.14: Fotomicrografia da superfície da membrana D3NC.

Resumo comparativo de resultados:

Para avaliar a influência da composição das membranas nos resultados de permeância e seletividade optou-se por comparar as membranas da seguinte forma:

- A3TC com B3TC e C2NC com D3NC para composição polimérica;
- A3TC com C2NC e B3TC com D3NC para reticulante.

No primeiro caso, onde os reticulantes são os mesmos para cada par e a composição polimérica varia, os melhores resultados foram obtidos para as membranas B e D, cuja composição apresenta uma proporção de QS:PVA de 9:1, em massa. Estas membranas apresentaram maior permeância aos gases e melhor seletividade do que as dos seus pares.

No segundo caso, onde a composição polimérica permanece a mesma e o que varia é o reticulante, os melhores resultados foram obtidos para as membranas C e D, ambas reticuladas com acetaldeído. Da mesma forma que no caso anterior, estas membranas apresentaram maior permeância aos gases e melhor seletividade do que as dos seus pares.

Não foi possível estabelecer uma relação direta entre espessura das membranas e permeabilidade aos gases uma vez que outros fatores envolvidos durante a caracterização não puderam ser controlados.

Na Tabela 4.2 é apresentado um resumo dos resultados apresentados anteriormente.

Tabela 4.2: Resumo dos resultados obtidos para os testes de permeabilidade

| Membrana | $P_{alim.}$ (kgf/cm ²) | Permeância a CO ₂ (GPU) | Permeância a CH ₄ (GPU) | Permeância a N ₂ (GPU) | Seletividade CO ₂ /CH ₄ | Seletividade CO ₂ /N ₂ |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| A3TC | 10 | 0,0077 | 0,0069 | 0,0059 | 1,1 | 1,3 |
| | 8 | 0,0073 | 0,0064 | 0,0055 | 1,15 | 1,32 |
| B3TC | 10 | 6,45 | 7,38 | 6,60 | 0,87 | 0,98 |
| | 8 | 3,68 | 7,79 | 6,54 | 0,47 | 0,56 |
| C2NC | 10 | 6,70 | 14,48 | 11,37 | 0,46 | 0,59 |
| | 8 | 6,81 | 12,14 | 12,14 | 0,56 | 0,56 |
| | 6 | 7,89 | 14,99 | 14,37 | 0,53 | 0,55 |
| D3NC | 10 | 43,19 | 34,42 | 35,54 | 1,25 | 1,22 |
| | 8 | 50,32 | 37,71 | 38,54 | 1,33 | 1,31 |
| | 6 | 63,54 | 46,57 | 43,71 | 1,36 | 1,45 |
| | 4 | 107,89 | 87,77 | 54,87 | 1,23 | 1,97 |

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram sintetizadas membranas para permeação de gases de misturas de quitosana e poli(álcool vinílico) através da técnica de inversão de fases por evaporação do solvente. A síntese de membranas por esta técnica depende de muitos fatores e os resultados dos testes estão intimamente ligados à qualidade da membrana sintetizada. A presença de qualquer imperfeição ou a formação de uma estrutura diferente da esperada podem alterar completamente os resultados. Portanto é necessário manter o controle sobre o máximo de parâmetros possíveis.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que as membranas sintetizadas na proporção QS/PVA de 9:1 apresentaram maior permeância aos gases e melhor seletividade. Também, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos para as membranas reticuladas com acetaldeído.

Apesar de existirem poucos trabalhos semelhantes na literatura com aplicação desse par de polímeros para separação de gases, os resultados de permeabilidade e seletividade encontrados no presente trabalho foram inferiores aos da literatura, provavelmente devido à falta de controle de alguns parâmetros, erros experimentais e ao pouco tempo disponível para realização de todo o trabalho.

Uma das grandes dificuldades encontradas durante a execução dos experimentos foi obter repetitividade dos resultados. Cada lote de membranas era diferente, e dentro de cada lote não se pode garantir que duas membranas da mesma solução são exatamente iguais.

A fim de se restringir o número de variáveis que influenciam na síntese e nos resultados de permeação sugere-se para trabalhos futuros que se padronize os tempos de cada etapa, procure-se utilizar sempre os mesmos equipamentos, fazer os testes nas membranas logo que ficarem prontas e acondicionar as membranas prontas e secas em dessecadores, a fim de evitar a absorção de umidade do ar.

Além disso, os resultados obtidos podem servir como parâmetro para novos estudos a respeito da sua otimização quanto à proporção entre os polímeros nas soluções para se encontrar o ponto de melhor relação entre eles, teor e inclusive novos agentes reticulantes.

6 Referências

- AMBROSI, A. **Síntese e caracterização de membranas de Poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a Separação de gases**. 2012. 157 p. Dissertação (Mestrado). DEQUI, UFRGS, Porto Alegre.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2nd Ed. John Wiley & Sons, 2004. 538 p.
- BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47. 2008, p. 2109-2121.
- BOLTO, B., *et al.* Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress in Polymer Science**, v. 34. 2009, p. 969-981.
- BURSHE, M. C., *et al.* Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents. **Separation and Purification Technology**, v. 12. 1997, p. 145-156.
- COSTA JR., E. D. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Quim. Nova**, v. 31. 2008, p. 1460-1466.
- DENG, L.; HÄGG, M.-B. Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm/PVA blend FSC membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 363. 2010, p. 295-301.
- FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 116. 1996, p. 67-76.
- GHOSAL, K.; FREEMAN, B. D. Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 5. 1994, p. 673-697.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. E-papers, 2006. 181 p.
- HUANG, R. Y. M.; PAL, R.; MOON, G. Y. Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 160. 1999, p. 17-30.
- HYDER, M. N.; CHEN, P. Pervaporation dehydration of ethylene glycol with chitosan–poly(vinyl alcohol) blend membranes: Effect of CS–PVA blending ratios. **Journal of Membrane Science**, v. 340. 2009, p. 171-180.
- MORANDI, C. G. **Síntese, caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais**. 2011. 41 p. TCC (Graduação). DEQUI, UFRGS, Porto Alegre.

NAM, S. Y.; LEE, Y. M. Pervaporation separation of methanol/methyl t-butyl ether through chitosan composite membrane modified with surfactants. **Journal of Membrane Science**, v. 157. 1999, p. 63-71.

NOBREGA, R.; GARCIA, M. E. F.; HABERT, A. C. Síntese e Caracterização de Membranas Poliméricas Para Uso na Desidratação de Etanol por Pervaporação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1. 1991, p. 18-26.

PEISINO, A. L. **Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural**. 2009. 111 p. Dissertação (Mestrado). UFRJ, Rio de Janeiro.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320. 2008, p. 390-400.

SVANG-ARIYASKUL, A., *et al.* Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. **Journal of Membrane Science**, v. 280. 2006, p. 815-823.

WANG, X.-P., *et al.* A novel composite chitosan membrane for the separation of alcohol-water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 119. 1996, p. 191-198.

YAMPOLSKII, Y.; FREEMAN, B. **Membrane Gas Separation**. John Wiley & Sons, 2010. 294 p.

YEO, Z. Y., *et al.* Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21. 2012, p. 282-298.

ZHANG, W., *et al.* Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure. **Journal of Membrane Science**, v. 348. 2010, p. 213-223.