

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE PEI/ARGILA REGIONAL PARA PERMEAÇÃO A GASES.

AUTORES:

Vanessa da N. Medeiros, Amanda M. D. Leite, Renê A. da Paz, Edcleide M. Araújo, Luiz A. Pessan, Ana C. O. Gomes

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande / Universidade Federal de São Carlos

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE PEI/ARGILA REGIONAL PARA PERMEAÇÃO A GASES.

Abstract

The interest in the nanotechnology development in the last decade allows the increase in the nanocomposite area due to the special properties presented by these materials. These nanocomposites can be use to prepare membranes. The membrane separation process, although is recently, is increasing in applications such as purification, fractioning and concentration of substances in several industries. The membranes to gas separation present specific advantages when compared with conventional separation process (such as, cryogenic distillation and adsorption). The aim of this work is to prepare flat membrane by evaporation-precipitation method. These membranes were obtained from polyetherimide (PEI) with bentonite clay from Paraíba/Brazil and applied to gas permeability. The results present in this study showed that the presence of clay reduces the O₂ flow, excepting for composition on 3% of clay, acting as a barrier. By SEM that the membranes have dense structures, ie favorable for application in gas separation

Introdução

A combinação entre cerâmicas e polímeros tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir compósitos de alto desempenho. O grande objetivo por trás desse conceito é o de fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas, propriedades essas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica desses materiais (MARANGON, 2008).

Filmes de nanocompósitos poliméricos utilizando montmorilonita têm recebido atenção considerável, visto que os nanocompósitos aumentam as propriedades de barreira dos filmes com utilização de carga em quantidades muito menores quando comparados com os compósitos convencionais (PICARD et al., 2007).

Nos últimos anos, membranas têm sido extensivamente usadas em processos comerciais para separação de gases, líquidos e sólidos. Um dos fatores principais de controle para que a membrana possa separar espécies é a sua morfologia (WANG, 2008).

O desenvolvimento de materiais para membrana é um assunto sobre o qual a tecnologia do futuro depende muito. Tais materiais têm aplicações na biotecnologia, síntese de produtos farmacêuticos, biomedicina, biorreatores e ciências da separação de gases. Um dos desafios mais significativos e inerente à concepção de novas membranas é a necessidade de combinar alta permeabilidade intrínseca com alta seletividade. Além disso, o progresso significativo na membrana a tecnologia de separação depende não só da preparação de novos materiais, mas também na elucidação dos mecanismos para o transporte de gás. O progresso é dificultado por uma compreensão insuficiente das relações entre a estrutura química de um polímero e o transporte de gás (ALLCOCK et al, 1993).

A poli(éter imida) é um material atrativo para uso como membrana, devido à sua excelente estabilidade térmica, química e mecânica, assim como suas boas propriedades de formação de filmes. Tem sido usada para produzir membranas, de forma integral ou em compósito, para separação de gases devido ao seu alto valor de seletividade a gases. (LAROCCA, 1999).

Portanto, a principal justificativa para a execução dessa pesquisa é a obtenção de membranas planas, pelo método de evaporação do solvente, a partir de nanocompósitos obtidos de poli(éter imida) e argila bentonítica regional para a separação de gases.

Metodologia

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalhos foram a argila Bentonítica Brasgel PA (sódica), CTC = 90 meq/100g, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), a qual foi empregada como nanocarga; a matriz polimérica foi a Poli(éter imida) - PEI, de nome comercial Ultem®1000 fornecida pela General Eletric e para a preparação das membranas foi utilizado o Clorofórmio PA, como solvente para o PEI.

Metodologia

Preparação das Membranas

Foram preparadas membranas, pela técnica de evaporação do solvente, de PEI e PEI/Argila todas na proporção de 90% de solvente e 10% de partes solidas. Estas partes solidas foram divididas em três composições: PEI puro, PEI/Argila 3% e PEI/Argila 5%. As soluções de PEI/solvente e Argila/solvente foram colocadas para dissolução por 24 horas e em seguida misturadas e deixadas mais 24 horas sob agitação. Após preparadas as soluções, estas foram vertidas em placas de petri e colocadas em ambiente com saturação de vapor do clorofórmio. Após a formação dos filmes, estas foram para estufa para evaporação do solvente residual.

Caracterização das Membranas

As membranas foram caracterizadas por MEV e permeabilidade aos gases de O₂. Para a análise de MEV, as membranas foram analisadas pela superfície de topo, sendo obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG). Para o ensaio de permeabilidade a gás, as medidas foram realizadas através de um equipamento comercial da MOCON, com os nomes de OX-TRAN para fluxo de O₂; onde membranas foram colocadas em máscaras de alumínio com área de permeação de 5 cm², as membranas tiveram espessura variando de 100-250 µm, sendo analisadas em duplicata. As condições de uso do equipamento foram a temperatura constante de 23°C, pressão barométrica de 675mmHg, sendo o standard o modo utilizando, com 5 ciclos de 30 minutos cada; o condicionamento foi de 1 hora e o gás de arraste utilizado foi uma mistura de N₂/H₂.

Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 1 ilustra a fotomicrografia da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) pura. Observa-se que aparentemente a membrana não apresenta poros, ou seja, a membrana é densa, o que é desejável, visto que a sua aplicabilidade é para a separação de gases.

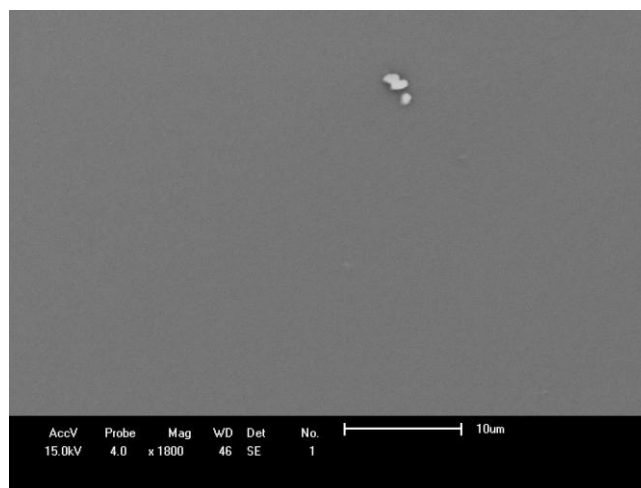
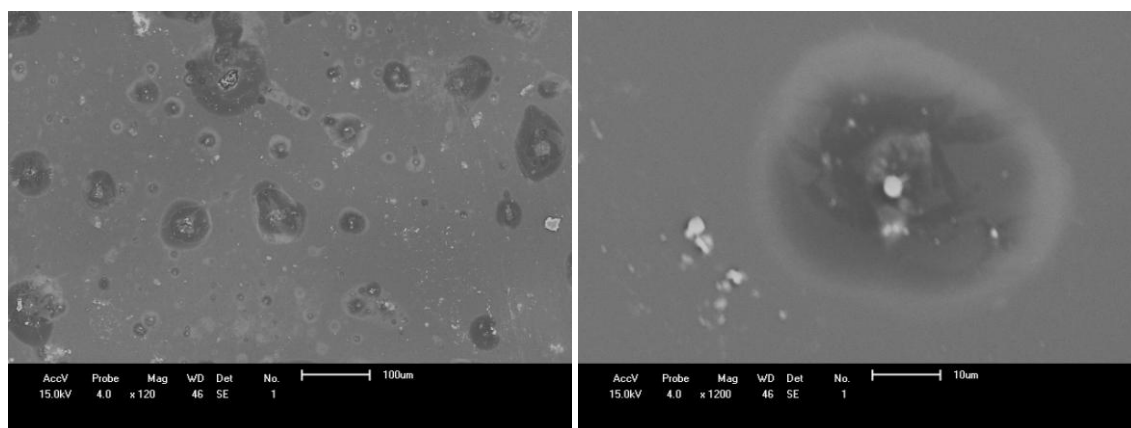


Figura 1: Fotomicrografia de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) pura.

A Figura 2 (a e b) apresenta as fotomicrografias da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 3% de argila com dois aumentos. Nota-se que provavelmente não houve uma total interação da matriz polimérica com a argila, no entanto, a presença da argila favoreceu a modificação da superfície da membrana. Isto pode ser atribuído à formação de um microcompósito.



(a)

(b)

Figura 2: Fotomicrografia de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 3% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x

A Fotomicrografia da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 5% de argila, está exposta na Figura 3. Nota-se que esta membrana continua densa, mas com possíveis aglomerados de argila ao longo da membrana. É possível verificar também a não uniformidade da superfície da membrana obtida, com isto, nota-se a necessidade em se realizar algumas mudanças nos parâmetros de obtenção da membrana, principalmente no tempo de dissolução, pois aparentemente, este não tem sido suficiente para promover a interação da argila com o polímero. Em comparação a figura anterior, observa-se que as partículas dos aglomerados são um pouco maiores.

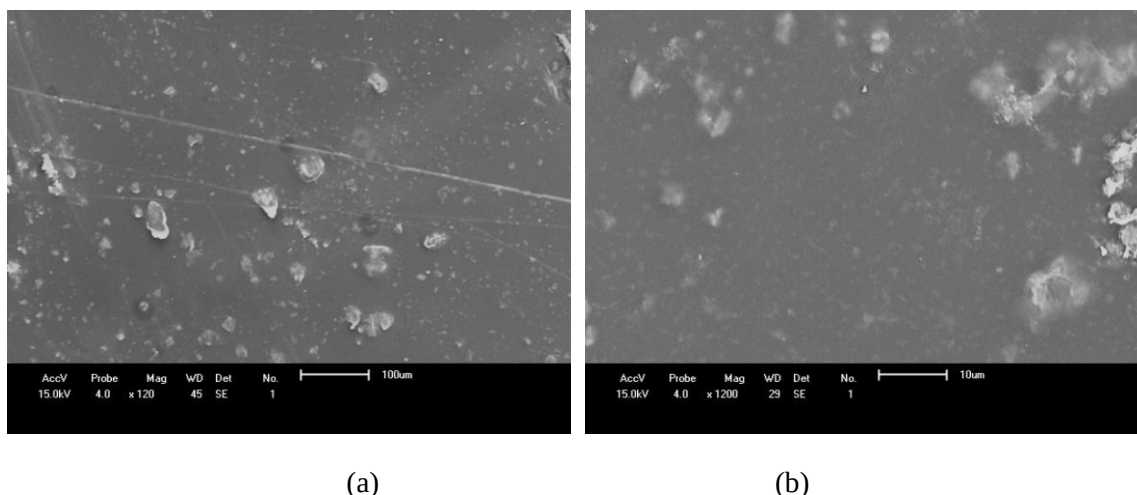


Figura 3: Fotomicrografia de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 5% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x

Permeabilidade

A propriedade de permeação ao gás O_2 das amostras de PEI pura/PEI-nano 3%/PEI-nano 5% foram analisadas e se encontra na tabela 1, assim como na Figura 4. Os dados apresentados na tabela já foram dados considerando a espessura de cada membrana. A Figura 5 apresenta o gráfico da transmissão em função do tempo para a permeação a O_2 , onde observamos que o as medidas estão estabilizadas.

Tabela 1: Dados da permeação a O_2 e da espessura das membranas de PEI e dos nanocompósitos.

	PEI puro	PEI – nano 3%	PEI – nano 5%
Transmissão cc / [m ² - dia]	387,2631	564,9532	375,0213
Permeação cc - mil / [m ² - dia]	3204,831	3211,781	2932,253
Espessura Mm	0,2102	0.1444	0.1986

Observa-se que a membrana com argila com 3% em peso obteve um aumento na permeação, o que não acontece para a composição com 5% de argila; ao contrario, com este valor de argila a permeabilidade é menor, sendo atribuída a argila que deve está agindo como barreira, obedecendo a tendência esperada da argila atuar como barreira.

O fato da composição com 3% ter um maior aumento na permeabilidade comparado a membrana pura, possivelmente pode ser atribuída a espessura da membrana, pois esta composição é menos espessa. Pela 1ª Lei de Fick ($J = P \cdot \Delta P_v / L$) mostra que a P é dependente de L , pois o ΔP_v é um gradiente de pressão de vapor fixo, sendo observado quando o ensaio atingir a condição de regime estacionário (Figura 4), e o fluxo deve ser constante. Segundo Morelli (2009), outro fato que pode ser associado a este aumento da permeação é o fato de a espessura influenciar na morfologia final das amostras, ou seja, a fase do volume da matriz polimérica (ou nanocompósito) irá depender da espessura.

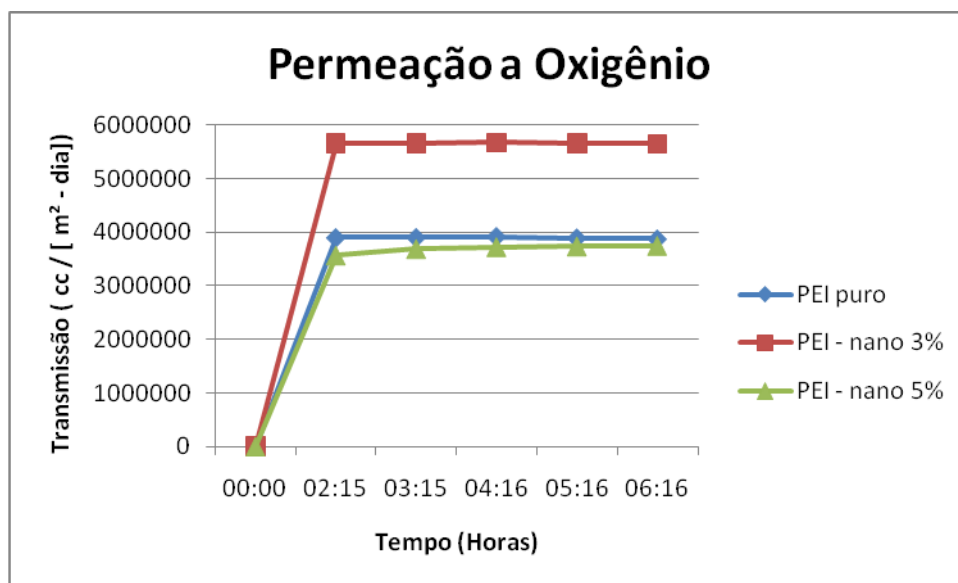


Figura 4: Gráfico da Transmissão em função do tempo na permeação a O₂

Conclusões

A partir dos resultados obtidos para as membranas de PEI e de seus nanocompósitos, pode-se concluir por MEV foi verificado que todas as membranas obtiveram estruturas densas, contudo a membrana de PEI com 3% de argila, foi a apresentou uma estrutura mais diferente, como se não houvesse interação entre a matriz e a argila; e por permeabilidade foi visto que as membranas tiveram fluxos bons ao O₂, a argila atuou como barreira, exceto para a composição de 3% de argila, isto provavelmente por influência da sua espessura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN) pela concessão da argila, ao DEMa/UFCG e ao PPGCEM/UFSCar pela estrutura laboratorial, à CAPES/PROCAD/NF, ao PRH-25/ANP, CTBrasil e CTPetro e à RENAMI, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ALLCOOK, S. **Public Administration and Development**, Volume 23, Issue 4, pages 373–378, 2003.
- ANADAO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Editora Artliber, São Paulo, 2010, 199p.
- CHANG, J. H.; AN, Y. U.; SUR, G. S. Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I: Thermomechanical properties, morphology and gas permeability. **Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics**. v.41, p. 94-103, 2003.

LAROCCA, N. M. **Efeito da antiplastificação na mobilidade molecular e nas propriedades de sorção e transporte de gases em poliéterimida (PEI)**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 134f, São Carlos, 1999.

MARANGON, A. A. S.; **Compósitos De Pva/Caulinita E PVA/Caulinita Funcionalizada**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 78f, Curitiba, 2008.

MORELLI, F. C. **Nanocompósitos de PP/PP-g-AM/Argila organofilica: processamento, propriedades mecânicas, termo-mecanicas e de permeação de gás**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 120f, São Carlos, 2009.

PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. **Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state. Consequences on modeling**. Journal of Membrane Science. v. 292, p. 133-144, 2007.

WANG, X. L.; QIAN, H. J.; CHEN, L. J.; LU, Z. Y; LI, Z. S., **Journal of Membrane Science**. v. 311, p. 251, 2008.