

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



## TÍTULO DO TRABALHO:

**Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis Aplicadas para Separação de Gases**

## AUTORES:

Dayanne D. de S. Morais<sup>1\*</sup>; Keila M. de Medeiros<sup>1</sup>; Renata Barbosa<sup>2</sup>; Edcleide M. Araújo<sup>1</sup>; Tomás J. A. de Melo<sup>1</sup>

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMat, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó. Caixa Postal 10034, CEP 58.109-970, Campina Grande/PB, \*dayannediniz@hotmail.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Piauí, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina/PI

*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.*

## **Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis Aplicadas para Separação de Gases**

### **Abstract**

Membranes can be defined as a barrier that separates two phases and restricts all or part of the transport of various chemical species in a very specific manner. Biodegradable polymer nanocomposites containing 1 and 3 wt% clay without treated and organoclay were obtained by the melt intercalation technique, aiming at the preparation of polymeric membranes from these. Trying a better chemical interaction with the polymer matrix, the clay was treated (organophilized) with intercalating organic and characterized by X-ray diffraction (XRD). The biodegradable polymer nanocomposites were also characterized by XRD to evaluate the degree of dispersion of clay in polymers as well as exfoliation of the systems and by differential scanning calorimetry (DSC) to study the thermal stability of the system. The results of XRD confirmed the clay organophilization and indicated possible exfoliated structures for the biodegradable nanocomposites. By DSC was observed that the clay without treated delayed the cold crystallization of systems. Thus, the biodegradable polymer nanocomposites obtained have potential for production of membranes with applications in gas separation.

Keywords: membranes, biodegradable polymer nanocomposites, bentonite clay.

### **Introdução**

O avanço da tecnologia em polímeros petroquímicos trouxe muitos benefícios para a humanidade. No entanto, a maioria dos polímeros sintéticos convencionais derivados do petróleo não é biodegradável, os quais são uma fonte significativa de poluição do meio ambiente, prejudicando a vida selvagem quando descartados na natureza. Por estas razões, atingir as condições de substituições dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis é de grande interesse para os diferentes setores sócio-econômicos (AVÉROUS, 2004).

Uma importante aplicação que se destaca para esses materiais está nos processos de separação por membranas poliméricas (PSM), estudados recentemente por alguns pesquisadores (ASLAN et al., 2000; TANAKA et al., 2006; KOH et al. 2008; KOMATSUKA et al., 2008).

Membranas podem ser definidas como uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de várias espécies químicas de uma maneira bem específica (POTER, 1990).

A separação de misturas gasosas é realizada com o objetivo de obter um ou mais dos componentes de uma forma pura (SCOOT, 1995). As membranas densas são as mais utilizadas no processo de separação de gases. O transporte de permeantes através da membrana ocorre devido à existência de um gradiente de potencial químico, onde os componentes são transferidos para o lado de menor potencial (HABERT et al. 2006; ANADÃO, 2010).

Nanocompósitos poliméricos/inorgânico são materiais em que nanocargas inorgânicas estão dispersas em nível nanométrico em uma matriz polimérica. Esses materiais têm sido investigados para a separação de gás, e apresentam potencial para fornecer soluções a problemas de *trade-off* das membranas poliméricas (MERKEL et al., 2002; PENG et al., 2005). Por exemplo, muitas membranas de nanocompósitos poliméricos/inorgânicos mostram maiores permeabilidade e seletividades a gases similares ou até mesmo melhores que as membranas poliméricas puras (CONG et al., 2007).

Ecovio® é uma blenda polimérica comercial biodegradável, semi-cristalina, constituída do copoliéster biodegradável Ecoflex® FBX 7011, poli(ácido láctico) (PLA) e outros aditivos. Ecoflex® é o nome comercial do poli(butileno adipato co-tereftálico) – PBAT, o qual é um copoliéster alifático-aromático (Disponível em: [www.basf.com.br](http://www.basf.com.br)). Já o PLA é um poliéster alifático biodegradável e biocompatível, podendo ser obtido a partir de fontes renováveis, tais como: milho, trigo, beterraba e, suas propriedades são comparáveis aos polímeros a base de petróleo (AVÉROUS, 2004).

Este trabalho faz parte de uma série de pesquisas que vem sendo realizadas pelo grupo de desenvolvimento de Membranas poliméricas da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, visando aplicações em PSM na indústria petrolífera (LEITE, 2008; MEDEIROS, 2010; SILVA, 2010). Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis contendo 1 e 3% em peso de argila sem tratamento e organofílica foram obtidos através da técnica de intercalação por fusão, objetivando a preparação de membranas planas poliméricas a partir destes. Visando uma maior interação química com a matriz polimérica, a argila foi tratada (organofílica) com intercalantes orgânicos e caracterizada por difração de raios-X (DRX). Os nanocompósitos poliméricos biodegradáveis foram caracterizados também por DRX para avaliar o grau de dispersão das argilas nos polímeros bem como a esfoliação dos sistemas e, por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para estudar a estabilidade térmica do sistema.

## Metodologia

### *Materiais*

Foram utilizados os seguintes materiais: a argila Brasgel PA fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN). Os intercalantes orgânicos foram fornecidos pelas empresas Akzo Nobel, Sigma-Aldrich e CQA. A matriz polimérica biodegradável utilizada foi o Ecovio® LBX 8145 fornecido pela Basf.

### *Preparação da Argila Organofílica e dos Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis*

O método de síntese da argila organofílica e os cálculos dos percentuais dos intercalantes são em função da capacidade de troca de cátions (CTC) da argila e do peso molecular dos intercalantes, os quais foram baseados em estudos já desenvolvidos (BARBOSA, 2009). As argilas sem tratamento e organofílica foram denominadas de AST e ACT, respectivamente. Nanocompósitos com 1 e 3% em peso de argila sem tratamento e organofílica foram preparados através da técnica de intercalação por fusão em um homogeneizador modelo MH-50H e, posteriormente triturados. Antes do procedimento de mistura, a matriz polimérica foi secada a 80°C sob vácuo por 5h.

### *Caracterizações*

*Difração de raios-X (DRX):* as análises foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais – UFCG, utilizando a radiação K $\alpha$  do cobre, varredura entre 2 $\theta$  de 1,5 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. As argilas foram caracterizadas na forma de pó (D= 74 $\mu$ m) e, as matrizes poliméricas e os nanocompósitos foram preparadas em filmes, obtidos por moldagem por compressão.

*Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):* a análise foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>), vazão de 50 mL/min, da temperatura ambiente até 350°C em equipamento DSC-50 SHIMADZU, pertencente à UFCG. O porta amostra utilizado foi de alumínio, cadinho fechado e peso de amostra de aproximadamente 5mg.

## Resultados e Discussão

### *Difração de raios-X (DRX)*

Os resultados de DRX das argilas AST e após a organofilização da argila com os intercalantes orgânicos (ACT) estão apresentados na Figura 1.

Observa-se para a argila AST o espaçamento basal na reflexão  $d_{001}$  de 13,30 Å, característico do grupo das esmectíticas presente na bentonita, calculado segundo a Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ).

A argila ACT apresentou espaçamento basal na reflexão  $d_{001}$  de 20,72 Å, evidenciando a organofilização através da intercalação das espécies orgânicas dentro das camadas de silicato, com o deslocamento do ângulo de  $2\theta$  para ângulos menores, promovendo consequentemente a expansão do espaçamento basal  $d_{001}$  da argila AST.

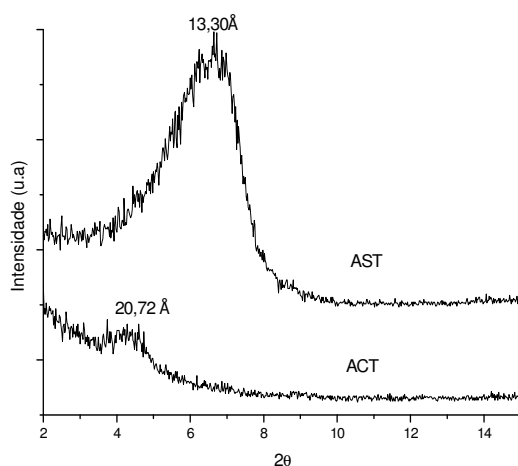


Figura 1 - Difrátogramas das argilas AST e ACT

Os nanocompósitos poliméricos biodegradáveis também foram estudados por DRX com o intuito de investigar a influência do estado de dispersão das argilas nos polímeros e consequentemente a estrutura dos nanocompósitos produzidos.

As Figuras 2 e 3 apresentam os difratogramas da argila AST, argila ACT Ecovio puro e dos nanocompósitos de Ecovio com teores de 1% e 3% das argilas AST e ACT, respectivamente.

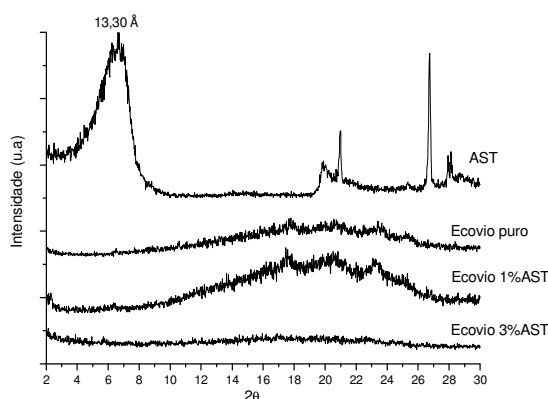


Figura 2 - Difratomogramas da argila AST, Ecovio puro e dos nanocompósitos de Ecovio com teores de 1 e 3% de argila AST

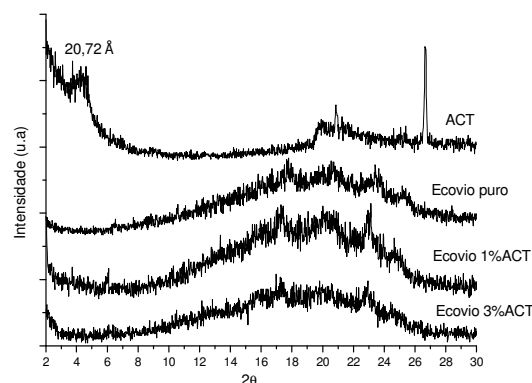


Figura 3 - Difratomogramas da argila ACT, Ecovio puro e dos nanocompósitos de Ecovio com teores de 1 e 3% de argila ACT

Verificam-se para o Ecovio puro quatro picos em  $17.7^\circ$ ,  $20.6^\circ$ ,  $23.5^\circ$  e  $25.3^\circ$ . De acordo com Chivrac et al. (2006) esses picos são característicos da fase cristalina do PBAT na blenda Ecovio.

Observam-se para todas as composições dos nanocompósitos de Ecovio, Figuras 2 e 3, a ausência do pico característico do espaçamento basal  $d_{001}$  das argilas AST em  $2\theta = 6,7^\circ$  e, ACT em  $2\theta = 4,26^\circ$ , indicando a possível formação de uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. A provável indicação de esfoliação pode ter sido proveniente de interações dos grupos hidroxila (OH) das lamelas das argilas com os grupos carbonila (C=O) da blenda Ecovio, assim como também dos intercalantes orgânicos presentes na argila tratada (ACT) (RAY e BOUMINA et al. 2005).

Verifica-se ainda que o aumento do teor de argila nos nanocompósitos proporciona uma diminuição na intensidade dos picos referentes à fase cristalina do PBAT no Ecovio. Este efeito tornou-se mais pronunciado para a composição Ecovio 3%AST, na qual ocorreu o desaparecimento dos picos característicos do PBAT.

### ***Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

As Figuras 4 e 5 ilustram as curvas DSC para o Ecovio puro e os nanocompósitos de Ecovio com teores de 1% e 3% de argilas AST e ACT, respectivamente.

Observam-se para o Ecovio puro e para todos os nanocompósitos de Ecovio com teores de 1 e 3% de argilas AST e ACT, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão cristalina ( $T_m$ ), e de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ), sob aquecimento.

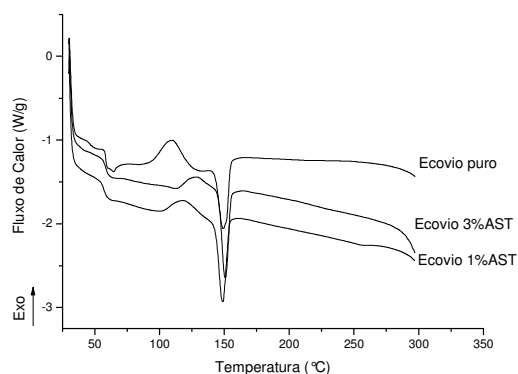


Figura 4 - Curvas DSC do Ecovio puro e dos nanocompósitos de Ecovio com teores 1% e 3% de argila AST.

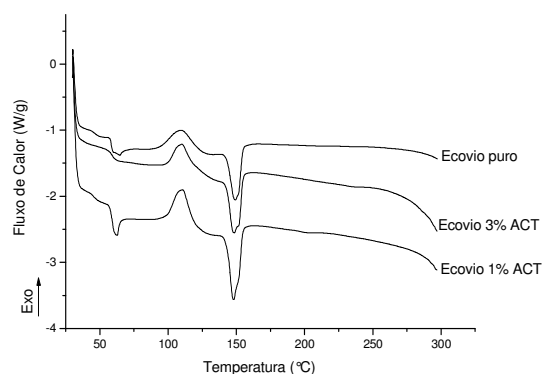


Figura 5 - Curvas DSC do Ecovio puro e dos nanocompósitos de Ecovio com teores 1% e 3% de argila ACT.

Conforme as curvas DSC é possível observar que os valores de  $T_g$  situam em torno de  $62^\circ\text{C}$ , já para a  $T_m$  observa-se valores em torno de  $148^\circ\text{C}$ . A adição de argila na matriz de Ecovio não promoveu nenhum impacto relevante sobre a  $T_g$  e  $T_m$  do material, concordando com outros estudos da literatura (CHIVRAC et al. 2006; BALAKRISHNAN et al. 2010). Entretanto, a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ), assim como a temperatura de início da cristalização a frio ( $T_{0cc}$ ) foram afetadas pelo aumento do teor de argila AST, Figura 4. A Tabela 1 apresenta as propriedades térmicas obtidas por DSC do Ecovio e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de argilas AST e ACT.

Tabela 1 – Propriedades térmicas obtidas por DSC dos nanocompósitos de Ecovio com 1 e 3% de argilas AST e ACT.

| Amostras      | $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $T_{0cc}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $T_{cc}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ ) |
|---------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Ecovio puro   | 63,4                       | 90,0                           | 109,5                         | 149,3                      |
| Ecovio 1% AST | 60,8                       | 100,3                          | 118                           | 148,8                      |
| Ecovio 3% AST | 62,4                       | 112,4                          | 128                           | 150,6                      |
| Ecovio 1% ACT | 62,5                       | 92,5                           | 110,5                         | 148,4                      |
| Ecovio 3% ACT | 62                         | 91,0                           | 110                           | 148,5                      |

Observa-se que o aumento do teor da argila AST nos nanocompósitos de Ecovio retarda o início da temperatura de cristalização a frio ( $T_{0cc}$ ), o que se deve provavelmente ao efeito da argila no polímero, dificultando com isso a cristalização dos nanocompósitos. Estes resultados corroboram com os estudos de DRX discutidos anteriormente, nos quais foram observados também alterações na cristalinidade da fase do PBAT nos nanocompósitos. Segundo alguns estudos, dependendo da dispersão da argila organofílica na matriz polimérica, a argila poderá atuar na cristalinidade dos nanocompósitos poliméricos biodegradáveis e agir como agente nucleante na cristalização (RAY e OKAMOTO, 2003; CHIVRAC et al., 2006).

## Conclusões

Foi possível observar a partir dos difratogramas das argilas AST e ACT a modificação na estrutura da argila ACT, ou seja, a organofilização da argila por meio da expansão do espaçamento basal da argila na reflexão  $d_{001}$ . Observou-se para os nanocompósitos de Ecovio com teores de 1 e 3% das argilas ACT e AST estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas. Assim como também foi possível constatar que o aumento do teor de argila promoveu uma diminuição dos picos característicos da fase cristalina do PBAT no Ecovio e, em alguns casos o desaparecimento destes picos. Por meio do estudo das curvas DSC dos nanocompósitos foi possível observar que não houve variações significativas na  $T_g$  e  $T_m$  dos mesmos. No entanto, com o aumento do teor de argila AST no Ecovio ocorreu o deslocamento do pico de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) para temperaturas superiores. Logo, conclui-se que os nanocompósitos poliméricos biodegradáveis obtidos apresentam potencial para produção de membranas poliméricas planas com aplicações em separação de gases.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila, a Akzo Nobel pela doação do intercalante, à Basf pelo fornecimento do polímero, ao LabMat (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG), ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF e ao PRH-25/ANP, pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. 1. ed. São Paulo: ArtLiber, 2010.

ASLAN, S.; CALANDRELLI, L.; LAURIENZO, P. et al. Poly (D,L-lactic acid)/poly (ε-caprolactone) blend membranes: preparation and morphological characterization. **Journal of Materials Science**, v.35, p.1615 – 1622, 2000.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science**. Part C - Polymer Reviews, v.C44, n.3, p.231–274, 2004.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M.U. et al. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. **Materials and Design**, v.31, p.3289–3298, 2010.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno**. 2009. 157f. Tese (doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

CHIVRAC, F.; KADLECOVA, Z.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Aromatic copolyester- based nanobiocomposites: elaboration, structural characterization and properties. **Journal Polymer Environment**, v. 14, p.393–401, 2006.

CONG, H.; RADOSZ, M.; TOWLER, B. F.; SHEN, Y. Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v.5, p.281–291, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

KOH, H. C.; PARK, J. S.; JEONG, M. A.; HWANGA, H. Y.; HONG, Y. T.; HA, S. Y.; NAM, S. Y. Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. **Desalination**, v.233, p.201–209, 2008.

KOMATSUKA, T.; KUSAKABE, A.; NAGAI, K. Characterization and gas transport properties of poly(lactic acid) blend membranes. **Desalination**, v.234, p.212–220, 2008.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila**. 2008. 128f. Dissertação (mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

MEDEIROS, K. M. **Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica obtidas por solução para separação água-óleo**. 2010. 96f. Dissertação (mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

MERKEL, T. C.; FREEMAN, B. D. ; SPONTAK, R. J. ; HE, Z. ; PINNAU, I. ; MEAKIN, P. ; Hill, A. J. Ultrapervious, reverse-selective nanocomposite membranes. **Science**, v.296, p.519–522, 2002.

PENG, F., LU, L.; SUN, H.; WANG, Y.; LIU, J.; JIANG, Z. Hybrid organic–inorganic membrane: solving the tradeoff between permeability and selectivity. **Chemical Materials**, v.17, p.6790–6796, 2005.

POTER, M. C., **Handbook of industrial membrane technology**. 1.ed. Noyes Publications, 1990.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Structure Property Relationship in Biodegradable Poly(butylenes succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**. Macromolecules, v.36, n.7, 2003.

RAY, S. S.; BOUSMINA M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v.50, n.8, p.962-1079, 2005.

SCOOT, K. **Handbook of industrial membranes**. 1. ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1995.

SILVA, T. R. G. **Obtenção de Filmes Poliméricos a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Bentonítica**. 2010. 87f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

TANAKA, T.; TSUCHIYA, T.; TAKAHASHI, H.; TANIGUCHI, M.; LLOYD, D. R. Microfiltration membrane of polymer blend of poly(L-lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). **Desalination**, v.193, p.367–374, 2006.