

MEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) COM MICROCRISTAIOS DE CELULOSE APLICADAS AO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE GASES¹

Camila Carminatti Cherubini¹, Venina dos Santos², Andréa Schneider¹, Mara Zeni²

1) Universidade da Região de Joinville—UNIVILLE—Joinville, Brazil. Correio electrónico: cami.carminatti@gmail.com, aschneider@univille.br

2) Universidade de Caxias do Sul—UCS—Caxias do Sul, Brazil. Correio electrónico: mzandrad@ucs.br

Recibido: Febrero 2013; Aceptado: Julio 2013

RESUMO

Gases de efeito estufa têm sido lançados na atmosfera principalmente devido às atividades humanas. Para separação destes gases, especialmente CO₂ e CH₄ tem-se usado membranas poliméricas principalmente nas indústrias petroquímicas, pois esta tecnologia apresenta menor consumo de energia quando comparado a outros processos de separação. Neste trabalho membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (20% m/m) com e sem adição de 0,1% de microcristais de celulose (MCC), M1 e M2, respectivamente, foram estudadas quanto a sua permeabilidade e seletividade a gases CO₂, CH₄ e N₂. Ambas as membranas apresentaram maior seletividade à mistura CO₂/CH₄, sendo que sua permeabilidade aumentou conforme o aumento da pressão, o permeado do gás CH₄, é o gás com maior afinidade com a membrana, chegou a 9.217 Barrer para a membrana M2 em pressão de 3,5 bar, e 8.180 Barrer para a membrana M1, nas mesmas condições.

Palavras Chave: membranas PVDF; microcristais de celulose; separação de gases; seletividade.

ABSTRACT

Greenhouse gases have been emitted into the atmosphere mainly due to human activities. To separate these gases, especially CO₂ and CH₄ has been used polymeric membranes in the petrochemical industry mainly because this technology offers lower power consumption when compared to other separation processes. In this work membranes of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) (20% m/m) with and without addition of 0.1% of microcrystals of cellulose (MCC), M1 and M2 membranes, respectively, were studied for their permeability and selectivity to CO₂, CH₄ and N₂. Both membranes showed higher selectivity for CO₂/CH₄ mixture, and its permeability increased with increasing pressure, the CH₄ permeate gas is gas with a higher affinity for the membrane reached 9217 Barrer for the membrane M2 pressure 3.5 bar, and 8180 Barrer for membrane M1 under the same conditions.

Keywords: PVDF membranes, microcrystals cellulose; gas separation; selectivity.

INTRODUÇÃO

As atividades humanas potencializam as concentrações de gases de efeito estufa (GEE) desde 1750, devido a este aumento de GEE sabe-se da necessidade de separar e capturar estes gases, porém os processos de separações convencionais são os responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas [1,2]

Um crescimento constante em atividades de pesquisa e em aplicações comerciais de processos de separação baseados em membranas poliméricas tem aumentado [3,4]. Um destes processos é a separação de gases por membranas, que tem sido utilizado em muitas indústrias químicas, pois tem menor consumo de energia, é compacto, modular e diminui os gases de efeito estufa. As aplicações

¹ Trabalho apresentado no **VIIITH Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology—CITEM** 2012-Salta. Argentina, abril de 2012.

de membranas poliméricas para separação de gases usadas na área petrolífera, para separação de CO_2/CH_4 , H_2/O_2 , O_2/N_2 , hélio do gás natural, entre outros [3].

O processo de separação ideal de gases é quando obtem-se alto fluxo e seletividade. Porém, geralmente os dois não ocorrem ao mesmo tempo, ou seja, com têm-se altos fluxos e permeabilidades encontram-se baixa seletividade vice-versa [4].

Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero amplamente utilizado para a preparação de membranas. Este é um polímero hidrofóbico, atóxico e de alta resistência térmica e química [5]. A solubilidade do PVDF é restrita, sendo mais empregados, para sua dissolução, solventes orgânicos fortemente polares como dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano [6] e 1-metil-2-pirolidona (NMP) [7].

Celulose tem sido muito utilizada na indústria de polímeros sintéticos, pois é um polissacarídeo de ocorrência natural. Pesquisadores como *Wu e Yuan* [8], tem estudado a permeabilidade de gases através de membranas de celulose.

Jiang et al. [9] determinaram a seletividade do gás de dióxido de oxigênio a nitrogênio e oxigênio a nitrogênio através de membranas compósitas de poliuretano poli(fluoreto de vinilideno) (PU-PVDF). Os resultados mostram seletividade igual a 22 para CO_2/N_2 . *Wu e Yuan* [8] trabalharam com membranas de celulose e obtiveram seletividade de 49,51 em temperatura de 25°C para CO_2/N_2 .

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. Os materiais utilizados neste trabalho foram poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) SOLEF 1015/0078 foi fornecido pela *Solvay Solexis*, massa molar de 126.600 g·mol⁻¹, microcristais de celulose (MCC), obtido por hidrólise ácida da fibra de celulose da madeira de *Pinus taeda* e N,N'-dimetilformamida (DMF), marca *Vetec*, foi usado como solvente. Água bidestilada foi usada como não solvente, na imersão precipitação. Os gases testados foram CO_2 (dióxido de carbono), N_2 (nitrogênio) e CH_4 (metano), testados separadamente.

Preparação das membranas. As membranas foram preparadas através da dissolução do polímero PVDF (20% m/m) em $60 \pm 2^\circ\text{C}$ em DMF por 4 h. As membranas foram preparadas das seguintes formas: M1, PVDF puro; M2, PVDF com 0,5% de microcristais de celulose. Em todas as soluções foi utilizado agitação para garantir a completa dissolução e homogeneidade. A solução foi distribuída de maneira uniforme sobre uma placa de vidro e usada uma faca de mão-casting, 200 mm de espessura, para espalhamento e formação do filme e imediatamente imerso em um banho de precipitação. O tempo de precipitação em água foi de 24 horas a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ para todas as membranas. Após as membranas secas a espessura foi medida com micrometro da marca *Mitutoyo* (0–25 mm).

Permeabilidade (P) e seletividade (α) a gases. A permeabilidade e a seletividade da membrana para gás puro de CO₂, CH₄ e N₂ foram determinadas. A área efetiva da membrana foi de 15,9 cm². A permeabilidade foi medida em diferentes pressões, variando de 2,0 a 3,5 bar. Os valores de permeabilidade de CO₂, CH₄ e N₂ foram determinados de acordo com a equação (1).

$$P = \frac{q\ell}{A(p_1 - p_2)} \quad (1)$$

Onde P é a permeabilidade expressa em Barrer (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP)·cm·cm⁻²·s⁻¹·cm Hg), q é a taxa de fluxo do gás permeante através da membrana (cm³s⁻¹), ℓ é espessura da membrana (cm), p_1 e p_2 são as pressões absolutas do lado de alimentação e permeante, respectivamente (cm Hg), e A é a área efetiva da membrana (cm²). A seletividade das membranas foi calculada de acordo com a equação (2) e a partir de experimentos de permeação dos gases testados e puros [10]

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta o resultado de permeabilidade das membranas aos gases puros de CO₂, N₂ e CH₄, os valores de seletividade e espessura final. As permeabilidades aos gases puros na membrana M1 (PVDF puro) e M2 (0,5% demicrocristais de celulose) são consideradas altas, porém nas membranas M2 o aumento foi significativo, aproximadamente 13% a mais para os gases CO₂ e CH₄.

Em relação à seletividade das membranas as misturas CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ foi 0,71 e 0,53, respectivamente, para a membrana M2 e 0,64 e 0,51, respectivamente, para a membrana M1. A membrana com menor espessura, 66 μm, e sem microcristais de celulose apresentaram maior seletividade aos gases testados.

Tabela 1. Permeabilidade, seletividade e espessura das membranas testadas para gases de CO₂, N₂ e CH₄ a pressão de 3,5 bar.

Membranas	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade (α)		Espessura da membrana μm
	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
M1	4189	6584	8180	0,64	0,51	50
M2	4872	6847	9217	0,71	0,53	66

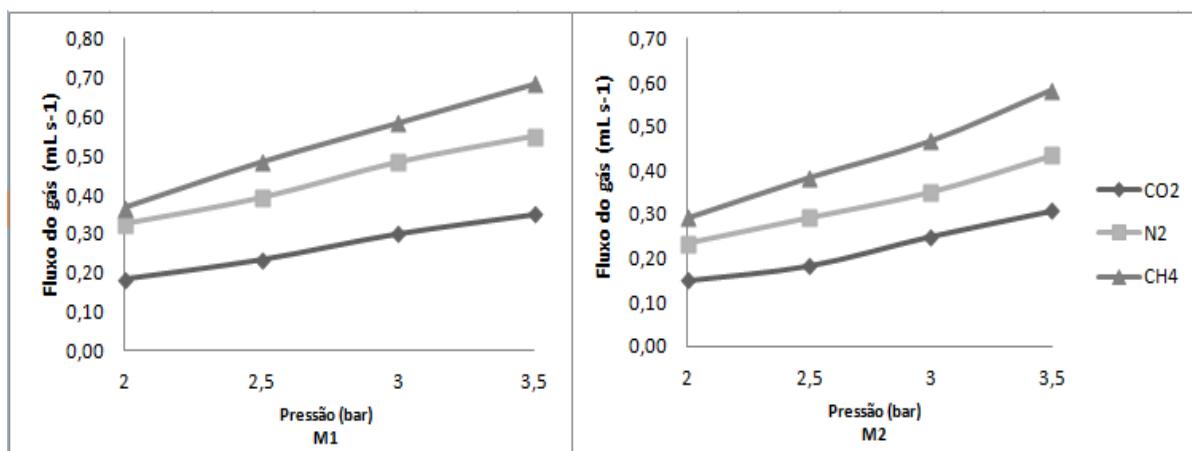


Figura 1. Fluxos dos gases CO₂, N₂ e CH₄ em diferentes pressões (2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 bar).

Na Figura 1 são expostos os fluxos dos gases CO₂, N₂ e CH₄ em diferentes pressões (2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 bar). Nota-se que com o aumento da pressão ocorreu um consequente aumento da permeabilidade dos gases. As membranas M1 e M2 apresentaram maior afinidade ao gás CH₄. As membranas apresentaram maior permeabilidade ao gás CH₄ > N₂ > CO₂.

CONCLUSÃO

Nos testes realizados com a membrana contendo microcristais de celulose (M2) foram encontradas maiores permeabilidades aos gases CO₂, CH₄ e N₂ quando comparada com a membrana com PVDF puro (M1). A membrana M2 também apresentou melhores valores de seletividade aos gases CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ do que a membrana M1. Conclui-se que os microcristais de celulose não melhoraram a seletividade da membrana e que ambas as membranas se mostraram com maior afinidade ao gás CH₄.

Agradecimentos. Os autores agradecem a *Universidade de Caxias do Sul* (UCS) e *Universidade da Região de Joinville* (Univille) pela colaboração e ao CNPq e Capes pelos auxílios de bolsas.

REFERÊNCIAS

- [1] Ruthven DM, Farooq S, Knaebel KS “*Pressure Swing Adsorption*”. VCH: New York, cap.1, 1994
- [2] IPCC “*Synthesis Report*”. En Climate Change 2007: An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Group contributions to the fourth assessment report. 2007
- [3] Ravanchi MT, Kaghazchi T, Kargari A “Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review”, *Desalination*, **235**, 199 (2009)
- [4] Teo LS, Chen CY, Kuo JF “The gas transport properties of amine-containing polyurethane and poly(urethane–urea) membranes”, *J. Memb. Sci.*, **141**, 91 (1998)
- [5] Bernardo P, Drioli E, Golemme G “Membrane gas separation: a review/state of the art”, *American Chemical Society*. Published on web 2009
- [6] Tomaszewska M “Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinilidene fluoride) for membrane distillation”, *Desalination*, **104**, 1 (1996)
- [7] Solvay Technical Bulletin “Solution processing guide for polymer membranes”. Versão 2.0
- [8] Wu J, Yaun Q “Gas permeability of a novel cellulose membrane”, *J. Memb. Sci.*, **204**, 185 (2002)

- [9] Jiang X, Ding J, Kumar A “Polyurethane–poly(vinilidene fluoride) (PU–PVDF) thin film composite membranes for gas separation”, *J. Memb. Sci.*, **323**, 371 (2008)
- [10] Sadeghi M, Semsarzadeh MA, Bariki M, Ghalei B “The effect of urethane and urea content on the gas permeation properties of poly (urethane–urea) membranes”, *J. Memb. Sci.*, **354**, 40 (2010)