

# ANÁLISE DE MEMBRANAS DE POLIURETANO COM CARBONATO DE CALCIO NANOMÉTRICO E PÓ DE OSTRA NA SEPARAÇÃO DE GASES

Anelise Trentini<sup>1</sup>, Venina dos Santos<sup>1</sup>, Jocelei Duarte<sup>1</sup>, Mara Zeni<sup>1,2\*</sup>

1) Depto. Química – Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS – Brazil

2) Pós-Graduação de Materiais – Instituto Federal do RS – Farroupilha – RS Brazil. Correo electrónico: mara.andrade@farroupilha.ifrs.edu.com

Recibido: Junio de 2020; Aceptado: Julio de 2020

## RESUMEN

El aumento de la preocupación por los problemas ambientales ha llevado a un aumento en la demanda de tratamientos que utilizan tecnologías limpias, incluidos los procesos de membrana. Por lo tanto, las membranas de separación de gases son una alternativa prometedora para la separación de gases con diferentes tamaños y concentraciones moleculares. En este trabajo, el carbonato de calcio de la concha de ostra, también llamado polvo de ostras obtenido comercialmente, se utiliza para la incorporación en membranas de poliuretano (PU) preparadas por evaporación del disolvente y la inversión de fase utilizada en la separación de gases de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ). En comparación con la adición de carbonato de calcio nanométrico comercial (NPCC-PD 40 a 80 nm). Los resultados presentados por microscopía electrónica de barrido y la permeabilidad de la membrana demostraron que las membranas preparadas por inversión de fase mostraron una mayor permeabilidad debido a la superficie más porosa.

**Palabras clave:** membranas de poliuretano, carbonato de calcio nanométrico, polvo de ostras, separación de gases.

## ABSTRACT

The increase in concern with environmental issues has led to an increase in the demand for treatments using clean technologies, including membrane processes. Therefore, gas separation membranes are a promising alternative for the separation of gases with different molecular sizes and concentrations. In this work, calcium carbonate from oyster shell, also known as oyster powder, obtained commercially, is used for incorporation into polyurethane (PU) membranes prepared by solvent evaporation and phase inversion used in the separation of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) gases and methane ( $\text{CH}_4$ ). Compared with the addition of commercial nanometric calcium carbonate (NPCC-PD 40 at 80 nm). The results presented by scanning electron microscopy and membrane permeability demonstrated that the membranes prepared by phase inversion showed greater permeability due to the more porous surface.

**Keywords:** polyurethane membranes, nanometric calcium carbonate, oyster powder, gas separation.

## INTRODUÇÃO

A tecnologia de separação por membrana é um novo tipo de tecnologia de separação de alta eficiência desenvolvida rapidamente nas últimas décadas. Devido ao seu baixo consumo de energia, alta eficiência de separação de estágio único, procedimento compacto e modular, processo simples e ausência de poluição ao meio ambiente, têm sido amplamente utilizado na indústria química, proteção ambiental, alimentos, remédios, eletrônicos e outros campos industriais. É reconhecida como uma das mais promissoras altas tecnologias do final do século 20 até meados do século 21 [1,2].

As membranas de PU apresentam-se como alternativa promissora para a separação de gases com diferentes tamanhos moleculares e graus de polaridade que possuem propriedades específicas [3].

A eficiência de separação das membranas depende fortemente do tipo de materiais usados para prepará-las. Os materiais poliméricos são amplamente utilizados na tecnologia de membranas, devido às suas propriedades superiores de separação de gases, em comparação com as membranas inorgânicas [4]. O uso de membranas poliméricas apresentam algumas vantagens como: baixo custo de capital, baixo custo de manutenção, baixo consumo de energia, fácil instalação e comercialização, capacidade de uso sob pressão, flexibilidade e alta pureza do produto [2].

As propriedades fundamentais que determinam a eficiência das membranas são permeabilidade e seletividade, portanto, o aumento do desempenho da membrana polimérica depende da melhora desses fatores. Polímeros comumente usados em membranas de separação de gases incluem: poliimidas, polissulfonas, polietersulfona, poliuretanos (PU), poliacetilenos, PEBAK 1657 e policarbonatos. Recentemente, vários estudos têm focado em membranas de PU, devido às suas altas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e bom desempenho de separação [5, 6].

É comum a utilização de cargas de enchimento em materiais poliméricos, pois além de ter uma redução de custo não há grandes alterações nas propriedades mecânicas, térmicas ou elétricas. O carbonato de cálcio é muito utilizado como carga de enchimento, não causando grande influência sobre as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, se adicionado em quantidades moderadas. Porém, se essa carga for adicionada de forma inadequada, ou se a morfologia e granulometria do carbonato não forem favoráveis, poderá haver o comprometimento das características físicas e/ou mecânicas do produto final [7].

Como um dos biomateriais mais presentes, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) recebeu muita atenção em vários campos devido às suas propriedades, como alta área superficial específica, alta solubilidade, alta dispersão e baixa densidade. Para utilizar completamente o potencial de melhoria da propriedade do nano enchimento, é necessária uma dispersão completa, que faz com que toda a área superficial das partículas de  $\text{CaCO}_3$  interaja com o polímero [7].

O carbonato de cálcio comercial é extraído de jazidas, porém, este pode ser facilmente encontrado em outras fontes, como cascas de ovos, ostras e mexilhões. Diversos estudos relatam que mais de 95% da casca de mariscos é constituída de carbonato de cálcio, quando estas cascas são destinadas de forma incorreta, além de agredirem o meio ambiente e prejudicarem a saúde da população, há também o desperdício de matéria-prima, que pode ser utilizada para suplementação alimentar para animais e humano, produção de remédios manipulados para reposição de cálcio ou como carga em materiais poliméricos [8].

Neste trabalho foi utilizado carbonato de cálcio proveniente de concha de ostra também chamado como pó de ostra, obtido comercialmente, para incorporação em membranas de poliuretano (PU) preparadas por evaporação de solvente e inversão de fases e utilizadas na separação de gases dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Comparado com adição de carbonato de cálcio nanométrico comercial (NPCC-PD 40 a 80 nm).

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais.** O polímero utilizado é o poliuretano alifático com peso molecular de 33.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  da *W.R. Grace & Co.*, como solvente foi utilizado o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) da *Merck* com 99,2% de pureza, pó de ostra comercial natural com 12–18  $\mu\text{m}$  e o carbonato de cálcio nanométrico, tipo *Carbolag* fornecido pela *Lagos Ind. Química Ltda-MG.*, tipo NPCC-111PD, na forma dispersa com 0,3% m/m de dispersante. Os gases utilizados foram o ar sintético para compactação das membranas,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , com 99,99% de pureza da *Air Products*, todos os gases foram utilizados sem tratamento prévio e provenientes de cilindros individuais.

**Preparação das membranas.** Para a preparação das membranas de poliuretano puro será preparado uma solução com 7% de poliuretano alifático com clorofórmio, e para a preparação das membranas com carbonato de cálcio e pó de ostra, primeiramente o carbonato e o pó deverão ser secos em estufa a 50°C e em seguida, serão preparadas as soluções uma com 7% de poliuretano alifático e 0,05% de carbonato de cálcio nanométrico com clorofórmio, e a outra com 7% de poliuretano alifático e 0,05% de pó de ostra com clorofórmio. Cada respectiva solução ficará sob agitação magnética por 24 horas para a total dissolução do polímero. A seguir, cada solução é espalhada sobre placas de *Petri* variando os volumes em cada placa (5 e 10 mL), foram feitas membranas por evaporação de solvente e por inversão de fases (IF).

As membranas por evaporação de solvente ficaram em repouso por 48 horas em temperatura ambiente (20 a 25°C) até total evaporação do solvente, e as por inversão de fases, o solvente foi evaporado por 15 minutos para as membranas de 5 mL e por 30 minutos para as de 10 mL ambas com exaustão e logo após a mesma foi imersa em um banho de não solvente (água) por 15 minutos (Fig. 1).

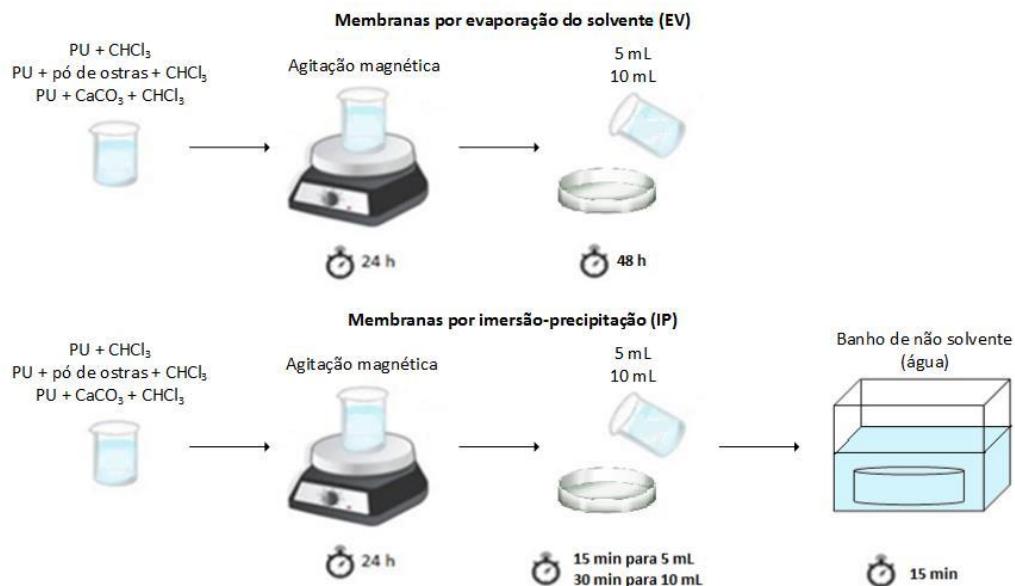


Figura 1. Métodos de preparação das membranas de PU: a)evaporação solvente (EV), b) inversão de fase(IP).

**Caracterização das membranas.** Após, as membranas formadas foram desprendidas das placas de *Petri* e foram utilizadas nos experimentos. Ensaios de 1 a 5 horas a variadas pressões.

As medidas de permeabilidade dos gases foram feitas conforme representação esquemática na Fig. 2. A medida da permeabilidade foi realizada aplicando-se uma determinada pressão do gás sobre a membrana e medindo o fluxo do gás permeado.

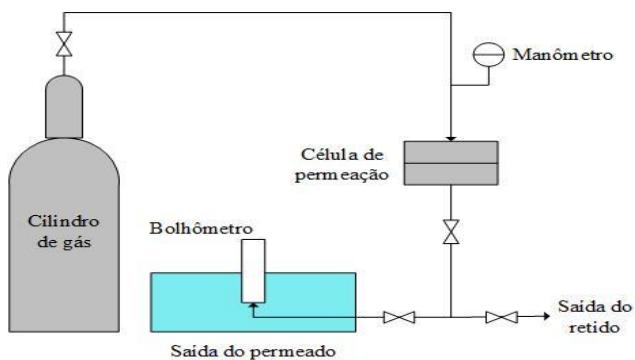


Figura 2. Representação esquemática da unidade de permeação de gases.

A morfologia das membranas foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, se utilizou um microscópio eletrônico *Shimadzu modelo SSX-550 Superscan* com tensões de aceleração de 10 e 15 kV e aumentos de 5.000 X. Os corpos de prova são fixados em suportes metálicos com auxílio de uma fita de carbono adesiva e revestidos com uma fina camada condutora de ouro.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Microscopia eletrônica de varredura (MEV).** Na Figura 3 observam-se as micrografias da superfície das membranas por evaporação de solvente e IF, onde, pode-se observar a formação de pequenos poros nas membranas por

IF com pó de ostra e carbonato de cálcio. Na IF como a transferência de massa entre a solução polimérica e o banho provoca a separação de fases líquido-líquido, dando origem a uma fase rica e a outra pobre em polímero. O aumento da concentração da fase rica em polímero leva à formação de poros na superfície da membrana [8].

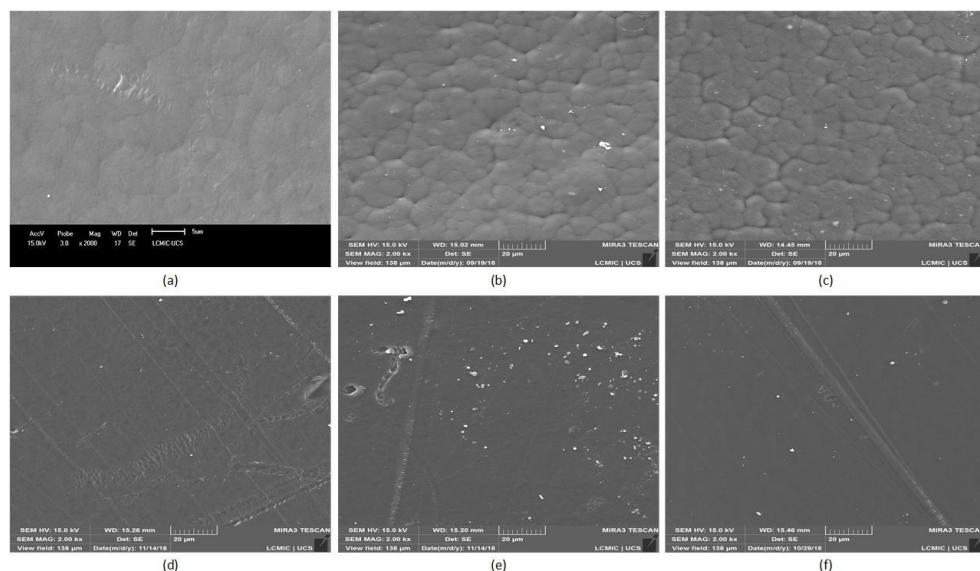


Figura 3. Micrografias da superfície: (a) PU por EV; (b) Pó de ostras por EV; (c)  $\text{CaCO}_3$  por EV, (d) PU por IP; (e) Pó de ostras por IP e (f)  $\text{CaCO}_3$  por IP.

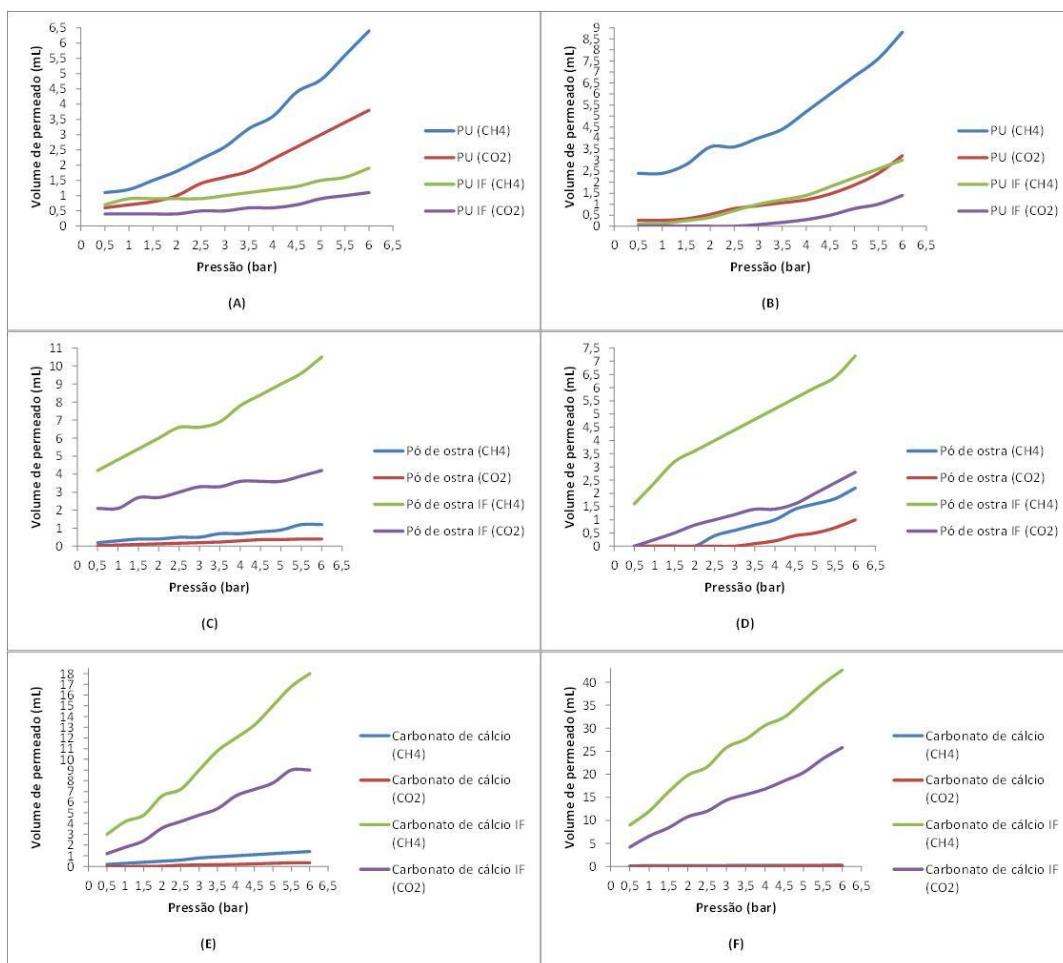


Figura 4. Pressão versus volume de permeado: (A) PU 5mL; (B) PU 10 mL; (C) Pó de ostra 5 mL; (D) Pó de ostra 10 mL; (E) Carbonato de cálcio 5 mL; (F) Carbonato de cálcio 10 mL.

**Permeabilidade das membranas.** Na Figura 4 pode-se observar um comparativo das duas técnicas utilizadas para na preparação das membranas quanto à pressão versus volume de permeado, onde, pode-se observar que as membranas com pó de ostra e com carbonato de cálcio o volume de permeado é maior para as membranas preparadas por IF, isso se deve ao maior número de poros presentes nessas membranas, como apresentado nas analises de MEV (Fig. 3).

Os ensaios de permeação para as membranas preparadas por EV e IP mostram que com o aumento da pressão, há um consequente aumento da permeabilidade para os gases testados.

Nas membranas preparadas por EV (Fig. 4) observa-se uma maior permeabilidade para a membrana PU-5EV, provavelmente devido a essas membranas apresentarem morfologia totalmente densa como visto nas micrografias de MEV, outro fator que pode ter contribuído para esse resultado, é o fato dessas membranas terem ficado em repouso por 48 horas para a evaporação do solvente que fez com que o CaCO<sub>3</sub> e o pó de ostras precipitassem.

As membranas obtidas por IP (Figura 4), com pó de ostras e com CaCO<sub>3</sub> a permeabilidade é maior, provavelmente devido à formação de poros nessas membranas, como visto nas micrografias. A adição de pó de ostras e CaCO<sub>3</sub> nessas membranas proporcionou a formação de poros aumentando o volume-livre das membranas facilitando a permeação[9].

As membranas CC5-10IP apresentaram maior permeabilidade para os gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, pois o carbonato é nanométrico, e também pelo fato que partículas nanométricas tendem a se aglomerar, o que pode ter facilitado o aumento do volume-livre das membranas aumentando a permeabilidade.

O diâmetro cinético das moléculas dos gases testados também pode colaborar para os resultados de permeação (0,33 nm para o CO<sub>2</sub> e 0,38 nm para o CH<sub>4</sub>), assim como o transporte desses gases através da membrana que ocorre pelo mecanismo de sorção-difusão. Nesse caso, pode-se observar que a permeabilidade do o CH<sub>4</sub> é maior que a do CO<sub>2</sub>, pois a afinidade do CH<sub>4</sub> com o polímero da membrana é maior do que com o CO<sub>2</sub>, ou seja, a membrana é mais seletiva ao CH<sub>4</sub> do que ao CO<sub>2</sub>[10].

## CONCLUSÕES

Os métodos de EV e IP apresentaram diferenças na estrutura da membrana, como pode ser observado por MEV, as membranas preparadas por IP apresentaram superfície mais porosa devido ao tempo de EV e a liberação de pó de ostras e CaCO<sub>3</sub> que ocorreu durante o banho de não solvente, esses fatores contribuíram para o aumento do volume-livre das membranas facilitando a permeação dos gases, o que não ocorre na EV, por isso, se obteve membranas densas.

Nos testes de permeação de gases, as membranas PU-5EV apresentaram maior permeabilidade devido a essas membranas apresentarem morfologia totalmente densa, devido ao fato de terem ficado em repouso e fez com que o CaCO<sub>3</sub> e o pó de ostras precipitassem. As membranas CC5-10IP apresentaram maior permeabilidade, devido ao carbonato ser nanométrico e à aglomeração das partículas nanométricas que contribuiu para o aumento do volume-livre.

As membranas preparadas por ambos os métodos apresentaram maior permeabilidade para o CH<sub>4</sub>, devido à maior afinidade do CH<sub>4</sub> ao polímero da membrana, ou seja, a membrana é mais seletiva ao CH<sub>4</sub> do que ao CO<sub>2</sub>.

**Agradecimientos.** Os autores agradecem à CAPES, CNPq pela bolsas recebidas e à UCS pelo apoio no programa PGPROTEC/UCS.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Baker RW “Membrane Technology and Applications”, 3<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [2] Hamester MRR “Caracterização do carbonato de cálcio obtido de cascas de mariscos e incorporação em polipropileno” 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Tupy, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Joinville, 2010

- [3] Ameri E et al. "Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membranes by alumina nanoparticles", *J. Membrane Science*, **479**, 11 (2015)
- [4] Amedi HR, Aghajani M "Gas separation in mixed matrix membranes based on polyurethane containing SiO<sub>2</sub>, ZSM-5, and ZIF-8 nanoparticles", *J. Natural Gas Science and Engineering*, **35**, 695 (2016)
- [5] Bernardo P, Drioli E, Golemme G "Membrane gas separation: a review/state of the art", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4638 (2009)
- [6] Ambrosi A "Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases". Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2012.
- [7] Castel C et al. "Steady vs unsteady membrane gas separation processes", *Chemical Engineering Sci.*, **183**, 136 (2018)
- [8] Durán N, Mattoso LHC, Morais PC de. "Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2012
- [9] Adewole JK et al. "Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review", *International J. Greenhouse Gas Control*, **17**, 46 (2013)
- [10] Gheimsi KM, Bakhtiari O, Ahmadi M "Preparation and characterization of MWCNT-TEPA/polyurethane nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Experimental and modeling", *Chemical Engineering Research and Design*, **133**, 222 (2018)