

MEMBRANAS DE CARBONO A PARTIR DE BLENIDAS POLIMÉRICAS COM DIFERENTES RAZÕES PEI:PES PARA A SEPARAÇÃO DE GASES

TM NEVES, LK SCHINDEL, RV GONÇALVES, NR MARCILIO, LD POLLO, IC TESSARO

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: thais.tneves@gmail.com

RESUMO – Membranas de carbono foram preparadas a partir de PEI e de misturas com diferentes razões dos precursores poliméricos PEI e PES e avaliadas na separação de gases. A partir da caracterização dos filmes poliméricos, se verificou que a mistura dos precursores resulta na redução do volume livre da estrutura polimérica o que, conseqüentemente, influencia a estrutura das membranas de carbono derivadas das blendas. Os resultados dos testes de permeação, com CO₂, O₂, N₂ e CH₄, demonstraram que a membrana com razão PEI:PES igual a 95:5 apresentou melhor relação entre permeâncias e seletividades do que a membrana de carbono derivada de PEI puro. Esse resultado foi associado à formação de uma matriz de carbono com poros mais homogêneos do que a membrana de carbono preparada a partir do precursor polimérico puro.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de membranas para a separação de gases vem recebendo maior atenção nos últimos anos, devido às vantagens dos processos de separação por membranas em comparação as operações convencionalmente utilizadas, como adsorção, destilação e extração. Membranas poliméricas podem ser aplicadas na separação de O₂ ou N₂ do ar, separação de H₂ e CH₄, remoção de CO₂ do gás natural entre outras aplicações. No entanto, essas membranas apresentam limitações em relação à permeabilidade e seletividade, não são indicadas para operações em altas temperaturas e podem sofrer plastificação na presença de hidrocarbonetos ou CO₂. Por outro lado, membranas de carbono de peneira molecular (CMSM) possuem elevada resistência térmica e são formadas por uma estrutura rígida de micro e ultramicroporos, o que permite obter boa relação de permeabilidade e seletividade em separações de gases com tamanhos similares (Baker, 2012). Assim, as CMSM podem ser efetivamente aplicadas em separações de O₂/N₂, CO₂/N₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄ e C₃H₆/C₃H₈ (Hamm *et al.*, 2017).

As CMSM suportadas são formadas a partir da pirólise de precursores poliméricos dispostos sobre suportes cerâmicos. Essas membranas são constituídas por nanodomínios grafíticos desordenados, os quais formam uma rede constituída por microporos na faixa de 0,6 a 2 nm, favorecendo a permeabilidade dos gases, conectados com ultramicroporos, menores do que 0,6 nm, os quais são responsáveis pelo efeito de peneiramento molecular (Hamm *et al.*, 2017). O uso de blendas poliméricas para fabricação de membranas de carbono consiste em

uma alternativa simples e eficaz para modificar as propriedades das membranas, uma vez que são formados materiais com características específicas que não são oferecidas por um único precursor polimérico. Na maioria dos estudos, as membranas de carbono são preparadas a partir de blendas de precursores termoestáveis e termolábeis, sendo que a decomposição térmica desses últimos gera poros de grandes dimensões, os quais minimizam a capacidade de peneira molecular das CMSM (Thomas, Jyotishkumar, 2015). O objetivo do presente trabalho foi avaliar o desempenho de permeação de membranas de carbono preparadas a partir da blenda polimérica constituída por poli(éter imida) (PEI) e poliétersulfona (PES), os quais consistem em precursores poliméricos termoestáveis.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparo e caracterização dos filmes poliméricos

Soluções poliméricas com concentração igual a 12 % em massa foram preparadas a partir do precursor PEI puro e de misturas de PEI e PES, sendo a razão desses precursores estabelecida em 97:3 e 95:5 respectivamente. Os polímeros foram adicionados ao solvente 1-metil-2-pirrolidona e mantidos sob agitação por 12 horas. Posteriormente, filmes poliméricos foram obtidos pela técnica de *casting*, na qual a solução foi espalhada sobre uma placa plana com o auxílio de uma faca de espalhamento. Em seguida, realizou-se a evaporação do solvente em estufa na temperatura de 60 °C. Os filmes obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia óptica (MO).

2.2 Preparo e caracterização das CMSM

As membranas de carbono foram preparadas sobre suportes planos de α -Al₂O₃ preparados por *dry-pressing* e sinterizados a 1400 °C. A técnica de *spin coating* foi utilizada para recobrir os suportes com as soluções poliméricas. As membranas poliméricas suportadas foram dispostas em estufa, a 60 °C, para a evaporação de solvente da camada polimérica. Na sequência, as membranas poliméricas suportadas foram submetidas à etapa de pirólise para a formação das CMSM derivadas de PEI (M1) e das blendas poliméricas com razões 97:3 (M2) e 95:5 (M3). O processo de pirólise foi realizado com temperatura máxima de 700°C em atmosfera de nitrogênio. As membranas de carbono foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os testes de permeação foram realizados com N₂, O₂, CH₄ e CO₂.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da blenda polimérica

Conforme pode ser observado na Figura 1 (a), a degradação dos precursores poliméricos inicia em torno de 500 °C e a perda total de massa total de massa de PEI e PES, foi de aproximadamente 45 e 60 %, respectivamente, enquanto a perda de massa do filme foi de 55 %. A curva do filme polimérico da blenda apresenta uma região de perda de massa em 200 °C que está associada à remoção de solvente remanescente no filme, enquanto a segunda região está associada à decomposição térmica dos polímeros. Verifica-se que os dois precursores poliméricos e o filme de blenda apresentam massa residual ao final do aquecimento. Portanto, a matriz da membrana de carbono será formada a partir da estrutura de carbono derivada de ambos os precursores constituintes da blenda polimérica.

De acordo com o resultado de DSC (Tabela 1) as temperaturas de transição vítrea (T_g) das blendas poliméricas com razão 97:3 e 95:5 foram de 214 °C e 217 °C, respectivamente. Para os filmes derivados dos precursores PEI e PES puros, as T_g s foram iguais a 213 °C e 228 °C, respectivamente. As blendas possuem T_g s maiores do que a T_g de PEI (213 °C) e menores do que a T_g de PES (228 °C), indicando que a adição de PES provoca a redução na mobilidade das cadeias de PEI (Saedi et al., 2014). A alta T_g PES é atribuída aos grupos sulfona, os quais restringem a rotação de unidades aromáticas, aumentando a energia de coesão do polímero e, conseqüentemente, a rigidez da estrutura (Kirk-Othmer, 2001). O aumento das T_g s também pode ser associado à redução do volume livre fracional da mistura de polímeros (Yave et al., 2009).

Figura 1 – Curvas de TGA da blenda polimérica com razão 95:5 e dos precursores PEI e PES puros

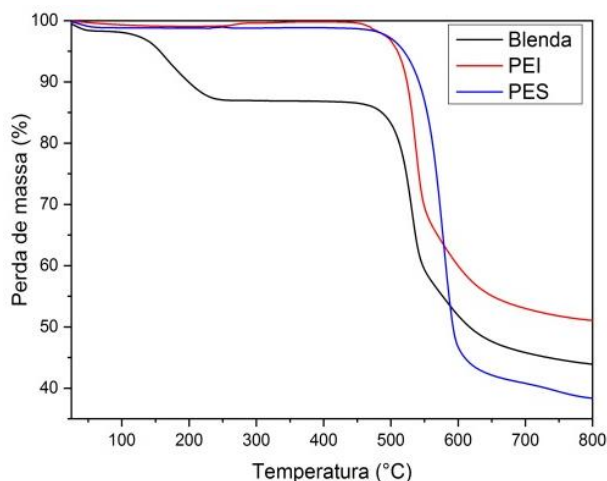
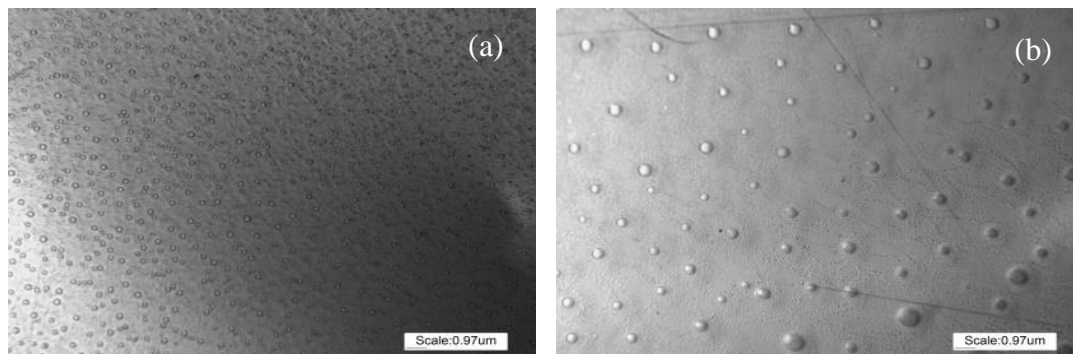


Tabela 1: Valores das T_g s obtidas por DSC

Material/Filme	T_g (°C)
Filem de PEI	213
Filme de PES	228
Filme 97:3	214
Filme 95:5	217

Por meio das imagens de MO (Figura 2) a ocorrência de separação de fases nas blendas foi confirmada. Os filmes de blenda possuem morfologia classificada como dispersa, com o componente minoritário (PES) formando domínios de fase esféricos e dispersos na matriz do componente majoritário (PEI) (Thomas, Jyotishkumar, 2015).

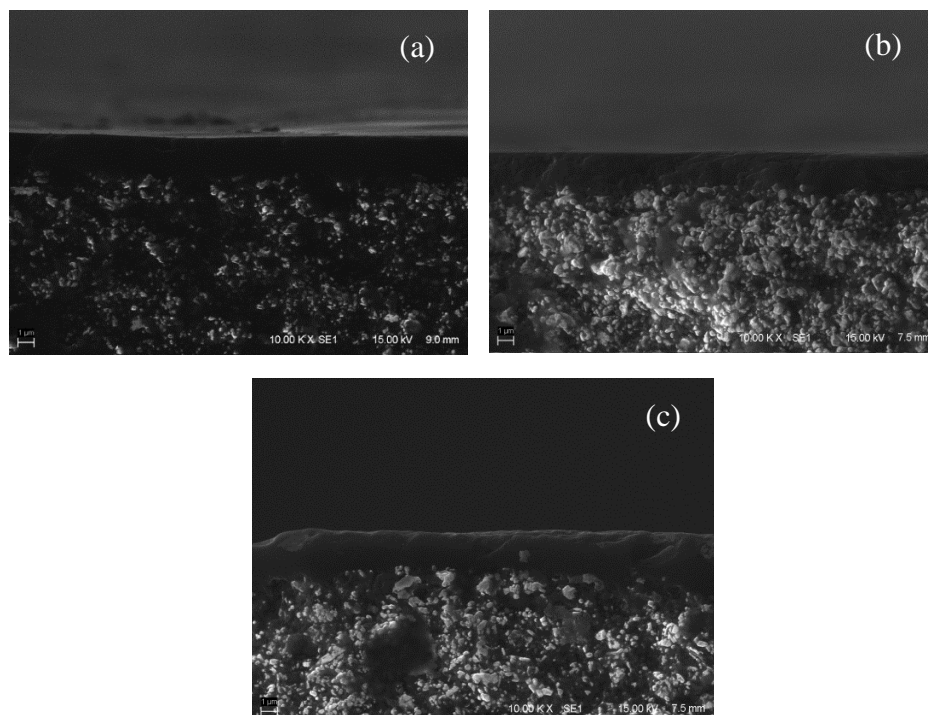
Figura 2: Imagem de MO do filme de blendas PEI:PES com razões de (a) 97:3 e (b) 95:5



3.2 Caracterização e desempenho de separação das membranas de carbono

Verifica-se por meio das imagens de MEV (Figuras 3 (a), (b) e (c)) que camadas seletivas de carbono uniformes foram formadas sobre os suportes de alumina. As espessuras das camadas de carbono das membranas M1, M2 e M3 foram estimadas, por meio do *software* ImageJ, em 2,75 μm , 2,22 μm e 2,14 μm , respectivamente. Conforme foi discutido anteriormente, de acordo com o resultado de TGA, o filme de blenda polimérica apresentou maior perda de massa em comparação ao filme preparado a partir do precursor PEI puro, o que está relacionado a maior degradação térmica do precursor PES. Por essa razão, M2 e M3, derivadas da pirólise de mistura de PEI e PES, possuem um menor rendimento em estruturas de carbono, resultando em camadas seletivas de menor espessura em comparação a membrana de carbono derivada de PEI puro (Fu *et al.*, 2017).

Figura 3 – Imagens de MEV das membranas de carbono (a) M1, (b) M2 e (c) M3



Conforme os resultados da Tabela 2, a membrana derivada do precursor puro, M1, apresentou um decréscimo nas permeabilidades (P) aos gases com o aumento do diâmetro cinético dessas

espécies gasosas ($PCO_2(3,3\text{Å}) > PO_2(3,46\text{Å}) > PN_2(3,64\text{Å}) > PCH_4(3,8\text{Å})$). Essa tendência está de acordo com o mecanismo de peneiramento molecular, o qual é dominante em membranas de carbono (Hamm *et al.*, 2017). No entanto, observa-se que a membrana derivada de blenda com razão 97:3, M2, apresentou maior permeabilidade ao CH_4 do que ao N_2 , ainda que CH_4 apresente maior diâmetro cinético (3,8 Å) do que o N_2 (3,64 Å). A partir desse resultado, é possível concluir que o mecanismo de difusão superficial governa o transporte de CH_4 através da membrana M2. A ocorrência de difusão superficial paralelamente ao peneiramento molecular indica que M2 possui uma larga distribuição de tamanho de poros (Rao, Sircar, 1993), o que resultou em queda na seletividade aos pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 .

Por outro lado, na membrana derivada de blenda com razão 95:5, M3, observou-se que, para todos os gases avaliados, as permeabilidades foram inversamente proporcionais aos diâmetros cinéticos ($PCO_2(3,3\text{Å}) > PO_2(3,46\text{Å}) > PN_2(3,64\text{Å}) > PCH_4(3,8\text{Å})$) e altas seletividades foram obtidas, indicando que o transporte através dessa membrana ocorreu, preferencialmente, pelo mecanismo de peneiramento molecular. Conforme o resultado de DSC, com o aumento do percentual de PES na membrana houve aumento nas Tgs. Dessa forma, o melhor desempenho da membrana com maior quantidade de PES (M3), em comparação a membrana M2, pode ser associado à uma matriz de carbono com poros mais homogêneos e seletivos, os quais foram formados durante a pirólise da estrutura polimérica com menor volume livre característica da blenda com razão 95:5 (Hosseini, Chung, 2009). Embora as membranas M1 e M3 apresentem seletividades semelhantes, observa-se que M3 possui maiores permeâncias do que M1. Assim, a membrana M3 apresenta melhor relação entre permeâncias e seletividades, sendo essa mais adequada para aplicação na separação de gases em comparação a M1.

Tabela 2 – Resultados de permeação das membranas de carbono

Membrana	Permeâncias (GPU)				Seletividades		
	CO_2	O_2	N_2	CH_4	O_2/N_2	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
M1	7,2	1,7	0,4	0,3	4,6	26	20
M2	4,8	2,4	0,6	2,2	4	2,2	8
M3	15,6	3,6	0,7	0,6	5	26	22

4. CONCLUSÃO

A mistura de polímeros resultou em uma estrutura com menor volume livre fracional e, conseqüentemente, na formação de membrana de carbono com poros mais compactos e uniformes em comparação a estrutura de carbono derivada de PEI puro. A membrana com razão PEI:PES igual a 97:3 apresentou um desvio do mecanismo de peneiramento molecular e menores seletividades em comparação a membrana de carbono derivada de PEI. Por outro lado, na membrana de carbono com razão PEI:PES igual a 95:5 o transporte dos gases ocorreu somente pelo mecanismo de peneiramento molecular. Além disso, essa membrana apresentou melhor relação entre permeância e seletividade do que a membrana derivada de PEI. Portanto, os resultados confirmam a viabilidade do preparo de membranas de carbono a partir da mistura dos polímeros termostáveis PEI e PES.

5. REFERÊNCIAS

- BAKER RW, *Membrane Technology and Applications*. California: John Wiley & Sons, 2012.
- FU Y-J, HU C-C, LIN D-W, TSAI H-A, HUANG S-H, HUNG W-S, LEE K-R, LAI J-Y, Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation. *Carbon*, v. 113, p. 10-17, 2017.
- HAMM JBS, AMBROSI A, GRIEBELER JG, MARCILIO NR, TESSARO IC, POLLO LD, Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 42, p.24830-24845, 2017.
- HOSSEINI SS, CHUNG TS, Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification. *J. Membrane Sci.*, v. 328, p. 174-185, 2009.
- KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. v. 19. 4th ed., 2001.
- RAO MB, SIRCAR S. Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow. *J. Membrane Sci.*, v. 85, p. 253-264, 1993.
- SAEDI S, MADAENI SS, SHAMSABADI AA, Fabrication of asymmetric polyethersulfone membranes for separation of carbon dioxide from methane using polyetherimide as polymeric additive. *Chem. Eng. Res. Des.* v. 92, p. 2431-2438, 2014.
- THOMAS S, JYOTISHKUMAR P, *Characterization of Polymer Blends*. Germany: Wiley, 2015.
- YAVE W, CAR A, PEINEMMAN K-V, SHAIKH MQ, RATZKE K, FAUPEL F, Gas permeability and free volume in poly(amide-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes. *J. Membrane Sci.*, v. 339, p. 177-183, 2009.