

# EFEITO DE ADITIVOS NO PREPARO DE MEMBRANAS VISANDO O USO EM CONTACTORES GÁS-LÍQUIDO

Effect of additives on the preparation of membranes for use in gas-liquid contactors

Gustavo Hidetaka Hashimoto<sup>1</sup>, Cristina Cardoso Pereira<sup>2</sup>, Felipe Brandão de Souza Mendes<sup>3</sup>, Cristiano Piacsek Borges<sup>4</sup>, Ana Paula Santiago De Falco<sup>5</sup>

**Resumo:** Membranas como contactores gás-líquido têm sido utilizadas como alternativa aos processos convencionais de separação de gases, pois promovem elevada área de contato, assim como evitam o contato direto entre as fases e consequentes problemas operacionais, como a formação de espumas. Este trabalho visa avaliar o efeito de aditivos no preparo de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Foram utilizados como aditivos ácido adípico (AD), carvão ativado (CA) e água, em diferentes concentrações. Os resultados de velocidade de precipitação indicam que a maior concentração de AD provavelmente promoveu aumento na viscosidade da solução, dificultando a entrada de não-solvente na solução polimérica, levando à precipitação mais lenta da solução polimérica. As morfologias das membranas obtidas e os resultados de permeação de gás e ângulo de contato também mostram que as membranas apresentam valores de permeabilidade e hidrofobicidade adequados para uso nos processos de contactores com membranas.

**Palavras-chave:** Contactores com membranas. Separação gás-líquido. Fibras ocas de poli(fluoreto de vinilideno).

**Abstract:** Gas liquid membrane contactors have been applied as an alternative to traditional gas separation processes due to the large interfacial area, avoiding direct contact between phases, which leads to operational problems such as foaming. This work aims to evaluate the effect of additives in the formation of polyvinylidene fluoride membranes (PVDF). Adipic acid (AD), activated carbon (AC) and water were used as additives in different concentrations. The results of precipitation velocity indicated that the higher AD concentration has probably provided viscosity increase, which inhibits non-solvent inflow to polymer solution, leading to precipitation delay. Membrane morphologies, gas permeation and contact angle results have pointed out that the membranes present adequate permeability and hydrophobicity for use in membrane contactors processes.

**Keywords:** Membranes contactors. Gas-liquid separation. polyvinylidene fluoride membranes hollow fibers.

1. Graduando em Engenharia Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: gustavo.hashimoto97@gmail.com

2. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Pesquisadora do Laboratório de Processos com Membranas da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: cristina@peq.coppe.ufrj.br

3. Mestre em Engenharia de Nanotecnologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Encarregado da Divisão de Processos Químicos do Instituto de Pesquisas da Marinha – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: felipe.mendes@marinha.mil.br

4. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professor Associado da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: cristiano@peq.coppe.ufrj.br

5. Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Encarregada do Grupo de Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: ana.falco@marinha.mil.br

## 1. INTRODUÇÃO

A remoção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de correntes gasosas é atrativa, pois, além de ser um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, sua presença pode causar corrosão dos dutos que o transportam e reduzir o poder calorífico do gás natural. Os processos convencionais utilizados na remoção de  $\text{CO}_2$  incluem absorção com aminas e criogenia. Embora esses processos sejam amplamente utilizados, apresentam uma série de desvantagens, como alto custo e operação complexa. Os processos de separação com membranas (PSM) vêm recebendo grande destaque, pois exibem vantagens que os permitem competir com os processos tradicionais (ZHANG, WANG, 2014).

No caso do processo de contactores, as membranas não atuam como barreiras seletivas como ocorre nos PSM tradicionais. As membranas são colocadas entre duas fases, como gasosa e líquida, o que promove ampla área de contato para transferência de massa, sem dispersão entre as fases. O uso de membranas torna a área interfacial conhecida e constante, permitindo determinar seu desempenho com maior facilidade quando comparado a outros processos como a coluna de bolhas.

O poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero de interesse no preparo de membranas como contactores gás-líquido, em função de sua hidrofobicidade e resistência química. Neste trabalho, investiga-se a influência de aditivos na formação de membranas de PVDF para o preparo de fibras ocas e para o uso dessas membranas em contactores gás-líquido, visando à remoção de  $\text{CO}_2$  de correntes gasosas (KANG, CAO, 2014).

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As membranas de PVDF (Kynar 740, Arkema) foram obtidas pelo processo de inversão de fases por imersão – precipitação, por meio de soluções de PVDF, 17% m/m, e metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. Foram utilizados ácido adípico (AD), carvão ativado (CA) e água destilada como aditivos nas soluções poliméricas. NMP e CA foram adquiridos da Isotar. O ácido adípico foi adquirido da Riedel-de-Haen. As concentrações de AD variaram de 5 a 10% m/m. O CA foi adicionado a 1% da massa de polímero na solução polimérica, enquanto a concentração de água destilada variou de 0,5 a 1,0% m/m.

As soluções poliméricas com diferentes aditivos foram utilizadas no preparo de membranas planas para melhor elucidação do processo de inversão de fases. Posteriormente, uma das condições foi selecionada para preparo da membrana na forma de fibra oca. Foram realizados testes de transmitância de luz para verificação da velocidade de precipitação das soluções poliméricas. As soluções foram espalhadas sobre placas de vidro e então imersas no banho de não-solvente. Em seguida, foram coletados os dados de decréscimo de transmitância de luz com o tempo, com o uso de um registrador. As membranas obtidas foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (FEI Company), medidas de ângulo de contato (Dataphysics) e permeabilidade gasosa.

## 3. RESULTADOS

As Figuras 1A e 1B apresentam os resultados dos testes de transmitância de luz, feitos para investigar o efeito da variação da concentração de aditivo e da temperatura na velocidade de precipitação da solução polimérica, respectivamente. A Figura 2 apresenta o efeito da concentração de água e de carvão na solução.

Comparando as soluções poliméricas contendo 5% m/m de AD, observa-se que o aumento da temperatura aumentou o tempo para início da precipitação, indicando que tal aumento tornou a solução polimérica mais estável. O preparo de soluções poliméricas com maior concentração de AD somente foi possível com o aumento da temperatura. Esse resultado indica que o aumento da concentração de AD leva à instabilidade da solução polimérica e, conseqüentemente, à separação de fases. Esse resultado é confirmado observando-se que a velocidade de precipitação da solução de 7% m/m é mais rápida do que a da solução de AD a 5% m/m. No caso da solução contendo AD 10% m/m, observa-se tempo maior para o início da precipitação da solução polimérica, o que provavelmente se deve ao aumento na viscosidade da solução polimérica, dificultando a entrada de não-solvente do banho (água) na solução polimérica.

As soluções contendo 5% de AD com 1% de água e 5% de AD com 1% de carvão apresentaram velocidades de precipitação mais rápidas entre as membranas investigadas, em função da aproximação das soluções à região de separação de fases. As fotomicrografias apresentadas na Figura 3 mostram que as morfologias obtidas estão de acordo com os resultados

de velocidade de precipitação, indicando que a precipitação mais rápida na interface da solução polimérica com o banho de precipitação proporciona resistência à transferência de massa, o que leva ao aumento de macroporos na subcamada. Esse efeito também é observado por meio da seção transversal da fibra oca, em que a imersão no banho de água promove o aumento dos macroporos de fora para dentro da fibra. A Figura 4 mostra que as soluções contendo AD à temperatura ambiente e adição de água e CA proporcionaram aumento da velocidade de precipitação suficiente para gerar uma subcamada com macroporos regulares.

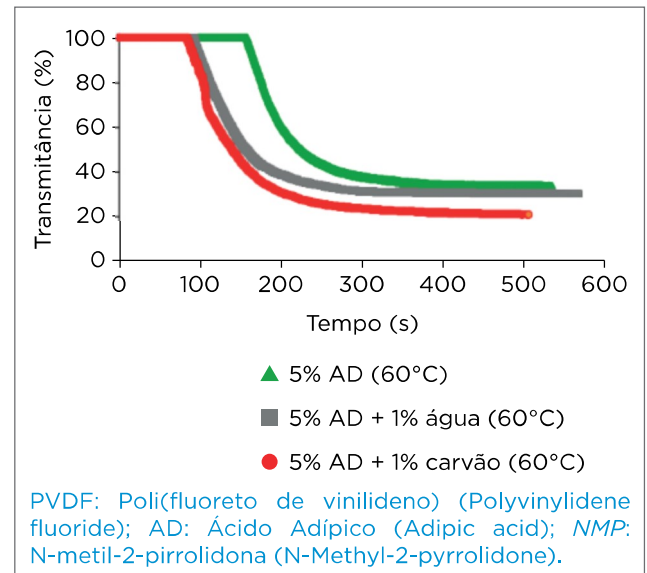
Os resultados de permeação de nitrogênio apresentaram valor médio de  $1,5 \times 10^5$  GPU e ângulo de contato de  $78^\circ$ , para as fibras contendo apenas AD como aditivo.

#### 4. CONCLUSÕES

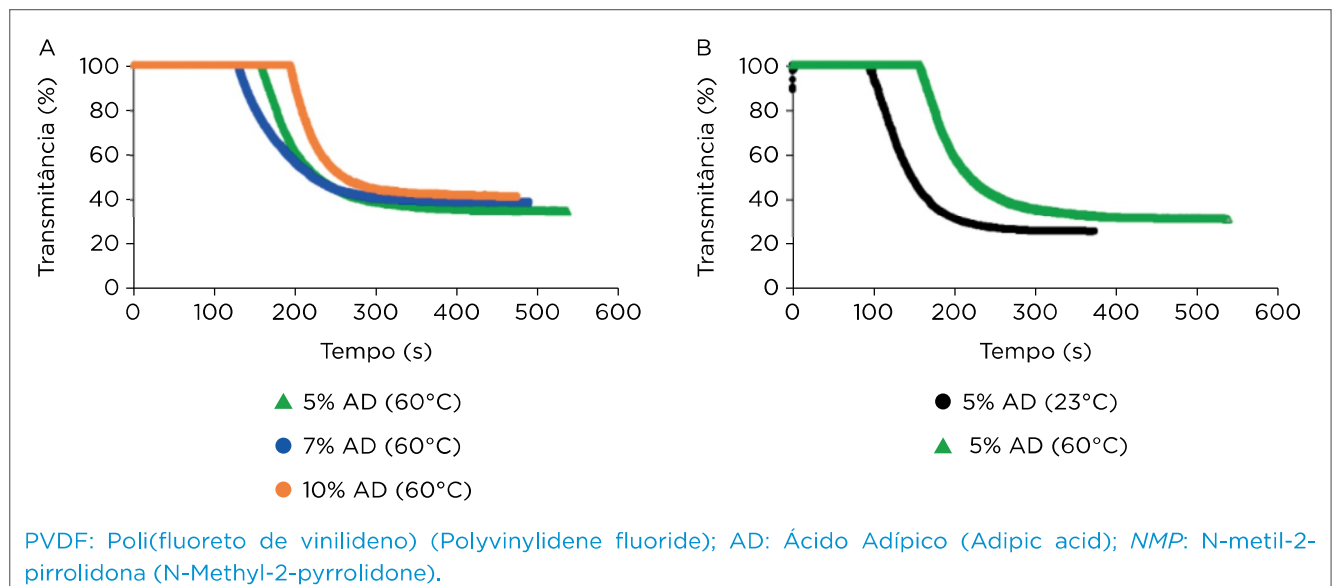
O efeito dos aditivos foi evidente nos testes de velocidade de precipitação das soluções poliméricas. As morfologias obtidas e os resultados de permeação de gás e ângulo de contato também mostram que as membranas apresentam valores de permeabilidade e hidrofobicidade adequados para uso em contactores.

#### 5. AGRADECIMENTOS

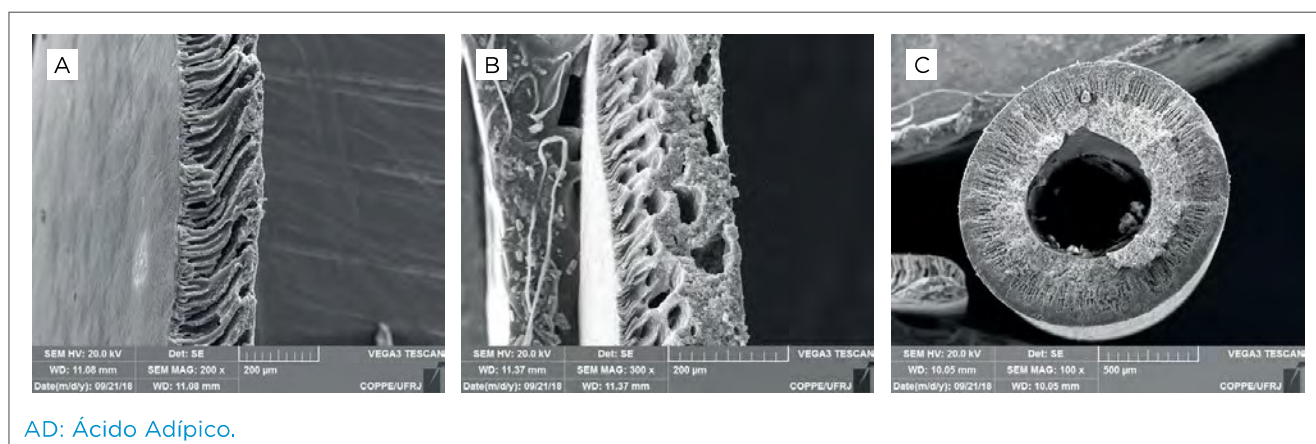
Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico o apoio financeiro e a bolsa de Gustavo Hashimoto.



**Figura 2.** Testes de transmitância de luz. Efeito da concentração água e carvão na solução polimérica de PVDF/AD/NMP. PVDF = 17% m/m e AD = 5 % m/m.

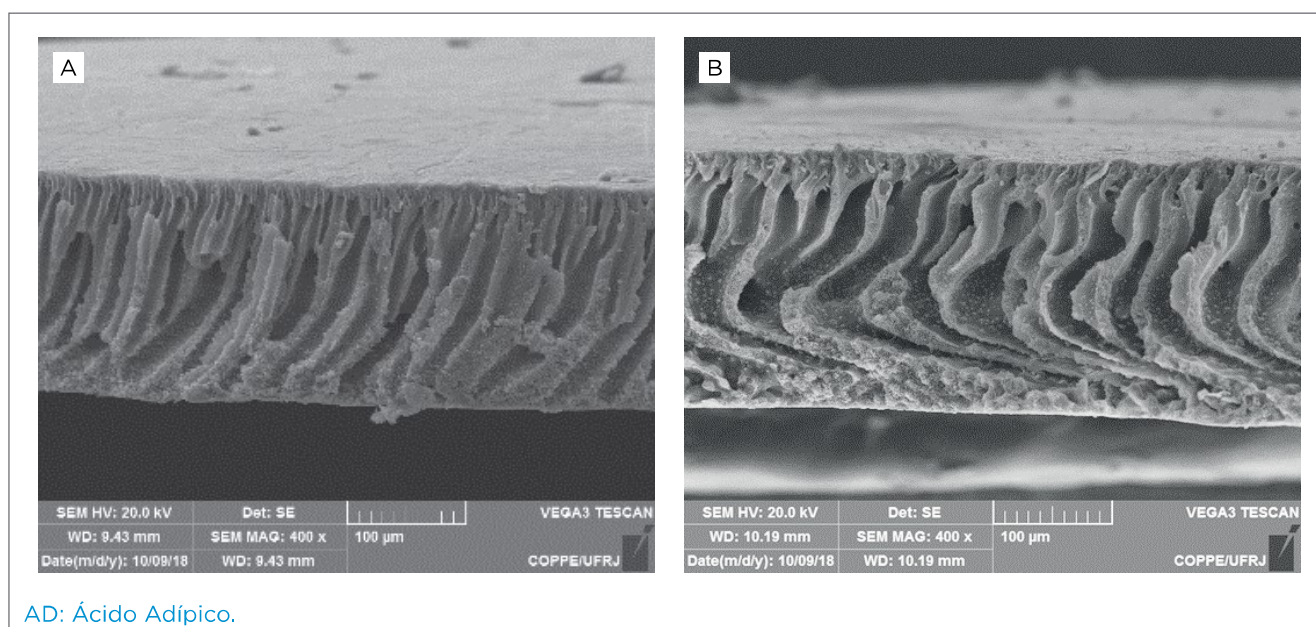


**Figura 1.** Testes de transmitância de luz. (A) Efeito da concentração de aditivo na solução polimérica de PVDF/AD/NMP. PVDF = 17% m/m. Temperatura da solução polimérica = 60°C. (B) Efeito da temperatura da solução polimérica PVDF/AD/NMP = 17/5/78 % m/m.



AD: Ácido Adípico.

**Figura 3.** Fotomicrografias das seções transversais das membranas obtidas: (A) membrana plana, temperatura da solução polimérica = 23°C; (B) membrana plana, temperatura da solução polimérica = 60°C; (c) fibra oca, temperatura da solução polimérica = 23°C.



AD: Ácido Adípico.

**Figura 4.** Fotomicrografias das seções transversais das membranas planas obtidas utilizando como aditivos: AD (5% m/m) e adição: (A) água destilada (1% m/m); (B) carvão ativado (1% m/m).

## REFERÊNCIAS

KANG, G. D.; CAO, Y. M. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes, a review. *Journal of Membrane Science*, v. 463, p.145-165, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>

ZHANG, Y.; WANG, R. Gas liquid membrane contactors for acid gas removal: recent advances and future challenges. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 2, n. 2, p. 255-262, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.03.008>