PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES FINAS DE PEROVSKITA (Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃₋₅) EM FUNÇÃO DO TIPO DE LIGANTES TERMOPLÁSTICOS EMPREGADOS

R. T. Cruz¹, F. Clemens², C. P. Bergmann¹, S.R. Bragança¹ thomedacruz@yahoo.com.br
1. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – DEMAT
2. Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research- EMPA

RESUMO

Membranas cerâmicas formadas por óxidos com estrutura perovskita (condutividade mista iônica-eletrônica), podem seletivamente separar oxigênio do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio. As aplicações previstas variam desde bombas de oxigênio para aplicações médicas a uso em larga escala em processos de combustão. Neste trabalho, o objetivo principal é o desenvolvimento de membranas tubulares finas de perovskita (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₅) com espessura de parede menor que 300 µm. A qualidade dos tubos termoplásticos extrudados foi avaliada em função de ligantes poliméricos (PS, PEBD e PEG). Foram investigados a degradação do polímero durante o processo de mistura, assim como, fatores geométricos e deformação antes e depois da remoção do ligante. Os resultados da formulação contendo 20% de PEG e 80% de PS na composição do ligante são muito promissores. Mesmo após a remoção dos ligantes poliméricos estes tubos apresentaram bom alinhamento e circularidade e sobretudo ausência de defeitos superficiais.

Palavras chaves: membranas cerâmicas, perovskita, produção de oxigênio, extrusão.

INTRODUÇÃO

Como obter oxigênio puro e barato é uma questão muito importante na indústria. Criogenia, Pressure Swing Adsorption - PSA (tecnologia usada para separar algumas espécies de gás, a partir de uma mistura de gases sob pressão, em função das espécies moleculares características e da afinidade para um material

adsorvente) e separação por membrana polimérica são os processos comumente utilizados para produção de oxigênio. No entanto, é difícil para o PSA e separação por membranas poliméricas atingir um elevado grau de pureza do oxigênio, pois eles se baseiam na diferença das propriedades físicas da molécula de oxigênio com outros gases acompanhantes em uma mistura⁽¹⁾. Membranas cerâmicas formadas por óxidos com estrutura perovskita (condutividade mista iônica-eletrônica) podem seletivamente separar o oxigênio do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio, sem usar nenhuma voltagem externa⁽²⁾.

Estas membranas tornaram-se de grande interesse, por ser um meio limpo e eficiente na produção de oxigênio por separação do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio⁽³⁾. O transporte de oxigênio através deste tipo de membranas é na forma de íons de oxigênio em vez de moléculas de oxigênio, obtendo-se intrinsecamente o oxigênio puro. Membranas cerâmicas são basicamente barreiras que permitem algumas espécies passarem ao mesmo tempo em que outras são bloqueadas. Elas devem combinar várias propriedades estruturais e funcionais. Desejáveis propriedades normalmente incluem uma combinação de alta taxa de permeabilidade da espécie desejada, estabilidade térmica, química e mecânica sob condições de serviço, baixa taxa de incrustantes, longa e confiável vida útil e ser economicamente viável. Uma importante consideração no projeto de uma membrana de separação de gás é a sua espessura, uma vez que a taxa de permeação é maximizada quando a espessura é minimizada. Adicionalmente, durante o seu desempenho a membrana deve resistir à pressão em combinação com reagentes agressivos e/ou altas temperaturas⁽⁴⁾.

As aplicações previstas variam desde bombas de oxigênio para aplicações médicas, a uso em larga escala em processos de combustão ou gaseificação de carvão⁽⁵⁾.

As membranas cerâmicas permeáveis a oxigênio mostradas na literatura são geralmente em forma de pequenos discos (1-2 cm de diâmetro), que são fáceis de ser moldados e manufaturados. No entanto, a menor área efetiva do disco irá conduzir para um baixo desempenho da membrana⁽⁶⁾. Devido à sua geometria, o design tubular oferece condições mais favoráveis do que o planar⁽⁷⁾. Dois métodos podem ser empregados para preparar a membrana tubular, um é a pressão isostática e o outro é a extrusão plástica, todavia extrusão parece ser o método de

fabricação mais economicamente vantajoso para a produção de membranas tubulares.

Neste trabalho, o objetivo principal foi o desenvolvimento de membranas tubulares finas da perovskita $(Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta})$ com espessura de parede inferior a 300 µm. A qualidade dos tubos termoplásticos extrudados foi avaliada em função de ligantes poliméricos: poliestireno (PS), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno glicol (PEG). Foram investigados a degradação do polímero durante o processo de mistura, assim como, fatores geométricos e deformação antes e depois da remoção do ligante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, o pó de perovskita ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ - BSCF) foi recoberto com ácido esteárico. Para isto, o pó BSCF foi disperso em tolueno contendo acido esteárico dissolvido, em um moinho com bolas de ZrO₂. O objetivo do recobrimento foi prevenir aglomeração e melhorar a distribuição do pó. Após a moagem, o pó foi seco a 50°C. Os *feedstocks* termoplásticos (mistura do pó cerâmico e polímero termoplástico) foram preparados usando diferentes polímeros: poliestireno (PS), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno glicol (PEG).

Em um trabalho anterior⁽⁸⁾ foram testados diferentes razões de pó + ligante polimérico e, como resultado, a composição com 52% em volume de pó BSCF (54,8% em volume de pó BSCF recoberto) apresentou o melhor comportamento. Neste teste, considerou-se as diferentes etapas do processamento, mas principalmente, as etapas de mistura e extrusão. Conseqüentemente, no presente trabalho, todas as composições foram feitas com 54,8% em volume de pó BSCF recoberto, mantendo-se a mesma quantidade de ligante polimérico em porcentagem volumétrica, mas variando-se os diferentes tipos de ligantes termoplásticos e misturas de ligantes. As composições dos feedstocks estão resumidas na Tabela 1.

As composições de feedstock PS e PEBD significam que foram usados 100% de PS e PEBD respectivamente como ligante. A composição de feedstock PS + PEBD10 significa 90% em volume de PS e 10% em volume de PEBD. A mesma regra é válida para as outras composições de ligantes.

A mistura para todas as composições foi feita em duas etapas (Tabela 2). A primeira mistura foi feita em 30 minutos e a segunda foi feita em média durante 150

min. Para ambas, a velocidade de misturas foi de 10 rpm. A mistura do pó BSCF recoberto com os respectivos ligantes foi realizada num misturador com alto cisalhamento tipo dupla hélice (Haake Rheocorder 9000 Fisons e o Rheomixer R600), o volume total da câmara de mistura é de 69 cm³, sendo que o volume total de material colocado na câmara corresponde a 70% do volume total. A primeira e segunda mistura foram realizadas em diferentes temperaturas, pois se utilizou diferentes ligantes poliméricos.

Feedstock	BSCF Recoberto (%)	PS (%)	PEBD (%)	PEG (%)
PS	54,83	45,17	-	-
PEBD	54,83	-	45,17	-
PS+PEBD10	54,83	40,65	4,52	-
PS+PEBD50	54,83	22,58	22,58	-
PS+PEG10	54,83	40,65	-	4,52
PS+PEG20	54,83	36,13	-	9,04
PS+PEG40	54,83	27,1	-	18,07

Tabela 1. Composição dos feedstocks em porcentagem volumétrica.

Tabela 2. Parâmetros de mistura

Fadetack	Primeira Mistura		Segunda Mistura	
Teenstock	T (°C)	Tempo (min)	T (°C)	Tempo (min)
*PS170°150'	190	30	170	150
*PS160°90'	180	30	160	90
PEBD	120	30	100	150
PS+PEBD10	170	30	150	150
PS+PEBD50	170	30	150	150
PS+PEG10	170	30	150	150
PS+PEG20	170	30	150	150
PS+PEG40	170	30	150	150

*PS170°150' e *PS160°90' possuem a mesma composição (somente PS como ligante polimérico), mas diferentes temperaturas e tempos de mistura.

O feedstock homogeneizado foi extrudado usando um reômetro capilar (modelo Flowmaster RH7, Malvern Instruments). Foram obtidos tubos com diâmetro externo de aproximadamente 10mm e espessura de parede em torno de 300 µm. A temperatura de extrusão variou de 140 a 190°C. Como na etapa de mistura, a

temperatura foi estabelecida em função do ligante usado na composição do feedstock.

Os tubos foram extrudados através de uma matriz com 10mm de diâmetro externo e 9,4mm de diâmetro interno. Eles foram extrudados na direção vertical e a velocidade do pistão durante a execução do teste foi de 4mm/min. Quando o tubo alcança o comprimento de aproximadamente 10cm, a extrusão é rapidamente interrompida e o tubo é manualmente cortado com auxílio de uma lâmina.

Antes da remoção térmica dos componentes orgânicos (debinding), os tubos verdes foram cortados em partes de 30mm de comprimento com auxilio de uma micro-retifica marca Proxxon. Para obter extremidades planas, os tubos foram lixados manualmente em papel de SiC número 500. Posteriormente, o diâmetro externo, espessura de parede, comprimento e massa dos tubos verdes foram medidos.

A espessura de parede dos tubos verdes foi medida na seção transversal do tubo com o auxilio de um microscópio ótico. As medidas de diâmetro externo foram feitas com um micrômetro de varredura a laser (keyence LS 5000) e as medidas de comprimento dos tubos foram feitas com um paquímetro. Para obter as propriedades geométricas (diâmetro externo, espessura de parede e comprimento dos tubos verdes) foram usadas 3 amostras de cada composição e cada amostra foi medida 3 vezes para calcular o desvio padrão. Concluída a etapa de medida, os tubos verdes foram colocados num forno tipo mufla marca Pyrotech Brennofenbau, na posição vertical e a remoção térmica dos ligantes foi iniciada. A remoção dos componentes orgânicos consiste em uma série de rampas de aquecimento e tempos de patamar que foram escolhidos com base nos resultados prévios de análise termogravimétrica (TGA), na qual se identificou as regiões de temperatura onde ocorreu rápida perda de massa. Dessa forma, foi feito um controle cuidadoso das taxas de aquecimento, temperaturas e tempos de patamar.

A temperatura máxima usada na etapa de remoção dos componentes orgânicos (debinding) foi 800°C. Após esta etapa o peso e as propriedades geométricas foram medidas novamente para comparar com os tubos verdes. O controle cuidadoso das taxas de aquecimento, tempos de patamar e atmosferas durante a remoção do polímero é necessário para evitar a formação de defeitos como empenamento, inchamento e trincas no corpo verde durante a operação de

remoção dos componentes orgânicos. A Tabela 3 mostra os programas de temperatura utilizados na etapa de debinding.

Programa	Rampa	Taxa de aquecimento (ºC/h)	Temperatura (⁰C)	Patamar (h)
1	1	120	150	0
	2	60	250	1
	3	30	350	1
I	4	30	500	1
	5	120	800	1
	1	300	150	0
	2	120	250	0
2	3	60	450	1
	4	180	800	1
	1	60	150	0
	2	20	250	0
3	3	10	450	0
	4	60	800	1
4	1	300	150	0
	2	120	450	1
	3	180	800	1
5	1	30	250	0
	2	60	450	1
	3	180	800	1

Tabela 3. Programas de temperaturas utilizados na etapa de debinding.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita para verificar se a remoção dos componentes orgânicos foi eficiente e também para estimar o tamanho dos grãos do material cerâmico (BSCF).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise do comportamento da Mistura (pó cerâmcico + ligante polimérico)

Na curva do feedstock PS170°150' (Tabela 2) na segunda etapa de mistura (Figura 1) pode-se observar que o torque vai diminuindo em relação ao tempo para batelada testada, ou seja, após 150 minutos de mistura não se atinge o equilíbrio. A redução do torque com o tempo na segunda etapa de mistura provavelmente aconteceu porque a temperatura utilizada no teste estava muito alta, causando diminuição da viscosidade e provavelmente degradação do polímero. Desta forma, as propriedades do polímero são modificadas, prejudicando as propriedades dos tubos verdes.



Figura 1. Análise do torque na segunda etapa da mistura do pó BSCF recoberto com o poliestireno a 170ºC e durante 150min.

A partir desse resultado, novas composições foram feitas, até se obter um equilíbrio satisfatório na segunda mistura. Nessas novas misturas se utilizou PS com temperatura mais baixa (na segunda etapa de mistura), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno glicol (PEG), previamente apresentado na Tabela 2. Obteve-se um torque constante em 30Nm, 26, 33, 23, 21, 8, 6 para as composições PS160°90', PEBD, PS+PEBD10, PS+PEBD50, PS+PEG10, PS+PEG20, PS+PEG40 respectivamente.

Ressalva-se que equilíbrio de torque não significa que a composição do feedstock terá um comportamento excelente durante as etapas de extrusão e remoção dos componentes orgânicos. Um bom equilíbrio de torque somente significa que a mistura entre o pó cerâmico e o componente polimérico foi eficiente e sem degradação polimérica, alcançando-se uma adequada viscosidade de escoamento (Reed, 1995).

Propriedades Geométricas dos Tubos Antes e Depois da Remoção Polimérica

Na extrusão termoplástica o desafio principal é obter tubos retos com espessura homogênea de parede e boa cilindricidade. A Figura 2 mostra, como exemplo, tubos verdes extrudados com a composição do feedstock PS+PEG20 que apresentou boa cilindricidade e bom alinhamento.



Figura 2. Tubos verdes produzidos com o feedstock PS+PEG20.



Figure 3. Diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo antes da remoção dos ligantes.

A diferença entre o máximo e o mínimo diâmetro externo dos tubos verdes para todas as composições estão mostradas na Figura 3. Quanto menor a diferença de medida entre o máximo e o mínimo diâmetro da seção transversal do tubo melhor será a cilindrididade do tubo. Os tubos verdes produzidos com PS170°150' feedstock apresentaram os melhores valores de cilindricidade. Os tubos produzidos com os feedstock PS+PEG40 e PS+PEBD50 apresentaram os piores valores de cilindricidade. Isto provavelmente ocorreu, pois a porcentagem de polímero (PEG e PEBD) misturado com PS foi excessiva, contribuindo, assim, com a deformação durante a extrusão, visto que os polímeros misturados com PS possuem temperaturas de amolecimento inferiores.

A Tabela 4 apresenta uma visão geral da qualidade dos tubos, conforme os programas de aquecimento utilizados na etapa de remoção dos componentes orgânicos.

Na Tabela 4, nota-se que os programas térmicos 1, 3 e 4 não apresentaram bons resultados. Os tubos submetidos a estes programas apresentaram defeitos como deformação plástica, rachaduras e bolhas. Os melhores resultados foram encontrados para o programa 2 e composições PS170º150', PS160º90' e PS+PE10; e programas 5 e composições PS+PEG10 e PS+PEG20 (identificados com uma borda verde na Tabela 4). Essas composições estão sem defeitos, ou com defeitos toleráveis, os quais podem não comprometer a estrutura final, após sinterização. Conseqüentemente, apenas esses tubos foram caracterizados após a remoção dos componentes orgânicos.

Feedstock	programa 1	programa 2	programa 3	programa 4	programa 5
PS 170°150'	Deformação plástica	Fluiu	Deformação plástica	Tricas	2
PS 160°90	Fluiu um pouco	Não fluitu	Deformação plástica	Trincas	2
PEBD	Deformação plástica	Deformação plástica	Deformação plástica	Deformação plástica	'n
PS+PEBD10	-	Superficie ondulada	Deformação plástica	-	-
PS+PEBD50	-	Trincas	-	-	Laminação
PS+PEG10	-	Bolhas	_	-	Não fluiu
PS+PEG20	-			-	Não fluiu.

Tabela 4. Visão geral dos tubos após a etapa de debinding com diferentes programas térmicos.

A Tabela 5 mostra a diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo após a etapa do debinding. Após a remoção dos componentes orgânicos, os tubos produzidos com PS170°150' apresentaram a pior cilin dricidade (Tabela 5); entretanto, com esses mesmos tubos, no estado verde, obtiveram-se os melhores resultados de cinlindricidade (Figura 3). Isto se deve ao fato desses tubos terem sofrido deformação plástica durante a etapa de remoção dos ligantes, a qual provavelmente está associada com a degradação polimérica durante a segunda mistura (Figura 1). Os melhores valores, para esta etapa, foram obtidos para os feedstocks PS+PEBD10 e PS+PEG20, porém o feedstock PS+PEBD10 apresentou defeitos na superfície externa.

Feedstock	Diferença	Desvio padrão
PS170°150'	3,69	1,63
PS160º90'	2,28	1,51
PS+PEBD10	0,89	0,47
PS+PEG10	2,39	1,39
PS+PEG20	1,62	0,83

Tabela 5. Diferença entre o diâmetro externo máximo e mínimo em porcentagem após a etapa de remoção dos componentes orgânicos.

O feedstock PS170°150' apresentou uma retração long itudinal elevada (11,3%) quando comparada com os outros valores de retração linear (Tabela 6). Esta larga diferença aconteceu porque os tubos feitos com PS170°150' fluíram durante a etapa da remoção dos componentes orgânicos. Para as outras composições de feedstock a retração longitudinal é a esperada, devido a remoção dos componentes orgânicos. Os feedstocks PS+PEG10 e PS+PEBD10 apresentaram respectivamente 3,05 e 2,77% de retração longitudinal. O feedstock PS160°9 0' apresentou somente 1,29% de retração longitudinal.

Tabela 6. Retração longitudinal e espessura de parede após a remoção dos componentes orgânicos.

Feedstock	Retração longitudinal (%)	Desvio Padrão (%)	Espessura da parede (μ)	Desvio Padrão (μ)
PS170°150'	11,30	0,42	271,88	14,32
PS160°90'	1,29	0,30	284,88	0,18
PS+PEBD10	2,77	0,27	278,63	0,88
PS+PEG10	3,05	0,31	261,50	13,44
PS+PEG20	2,86	0,30	300,88	4,77

Na Tabela 6 é possível observar que os valores de espessura de parede dos tubos após a remoção dos componentes orgânicos estão próximos a 300µm para todas as composições. O desvio padrão nos valores da espessura dos tubos está associado à falta de centralidade da matriz na etapa de extrusão.

A Figura 4 mostra o aspecto geral da superfície dos tubos antes e depois da remoção dos componentes orgânicos. Todas as composições de feedstock apresentaram o mesmo comportamento, portanto, não é possível fazer uma estimativa com relação aos defeitos e qualidades dos tubos nesta etapa do processo (esta estimativa será viável somente após a sinterização). No entanto, é possível notar que o pó está ligado com o ligante antes do tratamento térmico (Figura 4a) e depois do tratamento térmico o ligante não está mais presente, (Figura 4b). Na

Figura 4b podemos ter uma idéia com relação ao tamanho das partículas do pó que está ao redor de 3µm.



Figura 4 – Aspecto visual dos tubos antes (a) e após a remoção térmica dos ligantes (b).

CONCLUSÕES

Na etapa de mistura é fundamental o ajuste da relação tempo e temperatura, para o sucesso da mistura dos componentes do feedstock.

Considerando alinhamento, cilindricidade e defeitos externos os melhores tubos verdes foram com o feedstock PS170º150' que apresentou deformação plástica na etapa de debinding.

Considerando cilindricidade e defeitos externos os melhores tubos após a etapa de remoção dos componentes orgânicos foram com os feedstocks PS160°90', PS+PEG10 e PS+PEG20.

Levando em consideração a etapa de mistura, tubos caracterizados antes e após a remoção dos componentes orgânicos a composição o feedstock PS+PEG20 apresentou os resultados mais promissores.

REFERÊNCIAS

1. H. Wanga, R. Wangb, D. T. Liangb, W. Yanga, Experimental and modeling studies on Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3– δ (BSCF) tubular membranes for air separation. Journal of Membrane Science 243 (2004) 405–415

2. P. Pandey and R. S. Chauhan, "Membranes for Gas Separation," Prog. Polym. Sci., 26, 853–93 (2001).

3. H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: A. J. Burggraaf and L. Cot (Eds.), Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996, pp. 435.

4. H.A. Meinema, R.W.J. Dirrix, H.W. Brinkman, R.A. Terpstra, J. Jekerle, P.H. Kösters. Ceramic Membranes for Gas Separation. Interceram 54 (2005).

5. M.F. Carols, P.N. Dyer, J.M. LaBar Sr. and R.M. Thorogood, Process for recovering oxygen from gaseous mixtures containing water or carbon dioxide which process employs ion transport membranes. US Patent 5,261,932, 1993.

6. H. Wang, Y. Cong, W. Yang. Oxygen permeation study in a tubular Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3-δ oxygen permeable membrane. Journal of Membrane Science 210 (2002) 259–271.

7. Y. Teraoka, T. Nobunaga, and N. Yamazoe, "Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite Oxides," Chem. Lett., [3] 503–6 (1988).

8. R. Morquis Development of BSCF tubular membranes by extrusion process material (material não publicado).

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THIN TUBULAR MEMBRANES OF Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta} (BSCF) AS A FUNCTION OF THE BINDERS USED

ABSTRACT

Ceramic membranes made from mixed ionic-electronic conductor (MIEC) perovskite oxides can selectively separate oxygen from air or other gas mixtures containing oxygen. The applications envisioned range from small-scale oxygen pumps for medical applications to large-scale usage in combustion processes, e.g. coal gasification. Another application is to be found in the field of chemical processes, which require pure oxygen to obtain synthesis gas (CO+H₂). For all application, the flux rate is mainly influenced by the material, environmental conditions, and the geometrical factor. In this work, the main aim is the development of thin tubular $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-5}$ perovskite membranes with a wall thickness of less then 300 µm. The influence on the quality of thermoplastic extruded tubes with different polymeric binder (PS, PE and PEG) will be discussed in detail. Degradation of the polymer during compounding, as well as, the geometrical properties and deformation before and after debinding step were investigated.

Key-words: Ceramic membranes, perovskite, oxygen production, extrusion.