

DIFUSIÓN, PERMEACIÓN Y TIME LAG DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EN ESTADO VITREO.

Jorge Horas¹, Eduardo Garis², Marcia Anson², José Marchese².

1. IMASL - FCFMyN - UNSL - San Luis
2. LCSyMP - UNSL - CONICET - FONCyT - San Luis.
e-mail: jhoras@unsl.edu.ar

En este trabajo fueron analizadas las propiedades de transporte y sorción de gases en un copolímero comercial ABS (Lustran 246 - Bayer). Mediante la aplicación del modelo dual a los datos experimentales se determinaron los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidades para diferentes gases en el ABS. Los diferentes coeficientes obtenidos, fueron aplicados a la predicción del tiempo de retardo o "time lag" dados por esta teoría. Los time lag predichos por el modelo dual muestran una buena correlación con aquellos obtenidos experimentalmente.

In this work the gas transport and sorption properties of a commercial ABS copolymer (Lustran 246- Bayer) were examined. Permeability, diffusion and solubility coefficients were determined for several gases, applying the dual model. The different coefficients obtained, were applied to predict the time lag given by this theory. The predicted time lags by dual model show a good correlation with those experimentally obtained.

I. INTRODUCCIÓN

El transporte de gases a través de membranas poliméricas tiene una gran cantidad de usos industriales, especialmente en la separación de gases. Por ello es de importancia la evaluación de las principales características de transporte para sistemas que son candidatos para estos usos. En nuestro laboratorio se determinaron los principales parámetros de sorción y difusión del copolímero ABS.

El ABS (poliacrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno; (27%; 13%; 60%) Lustran 246, (provisto por Bayer), es un copolímero que está ampliamente difundido en un gran número de aplicaciones técnicas y combina buenas propiedades permeoselectivas, costo reducido y buena resistencia mecánica y química a temperaturas menores a 100°C. A dichas temperaturas se encuentra en estado vítreo ya que su temperatura de transición glassy (T_g) es de 105 °C.

Para este estudio, se construyó un equipo para medir solubilidades y otro para medir permeabilidades. Se trabajó con estos equipos con CO_2 , CH_4 y O_2 a distintas presiones y a una temperatura de 293 °K.

El objetivo de este trabajo es, además de mostrar nuevos datos experimentales, aplicar a los mismos el modelo dual con inmovilización parcial^(1,2,3,4) y determinar la validez del mismo para el sistema gas-membrana en estudio. Para ello se compararán los time lag predichos usando los parámetros del modelo dual, con aquellos obtenidos experimentalmente.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Los equipos para realizar las medidas que se describen, fueron construídos y mejorados en nuestro laboratorio, en base a diseños conocidos^(5,6,7).

Preparación de la membrana

Las membranas fueron preparadas usando la técnica de moldeado por extensión sobre placa de vidrio, usando el Cl_2CH_2 como solvente.

Equipo para medir solubilidades.

Las solubilidades de los gases fueron determinadas con el equipo esquematizado en la figura 1. La muestra en estudio es colocada en la celda CS, la cual está conectada a la bomba de vacío (BV).

Luego del proceso de desgasado de la muestra, el gas en estudio se introduce al reservorio R hasta una presión p_i , leída en el sensor SP_1 . El gas es puesto en contacto con la muestra abriendo la llave L_2 y así se inicia el proceso de absorción, registrando la variación de presión por un sensor (SP_2) cuya señal es almacenada a intervalos de tiempos elegidos por un adquisidor de datos, acoplado a una computadora (AD). Todo el sistema está termostatzado por el baño BT.

La mayor fuente de error en estas mediciones es derivada de la variación de temperatura en el interior de la celda de medida, fundamentalmente en el ingreso de gas. Para minimizar este error se montó una termocupla desnuda (T) que tiene una velocidad de respuesta del orden de 1 seg, la cual es usada para detectar la temperatura en cada una de las medidas realizadas.

Equipo para medir permeabilidades.

Las permeabilidades de los gases fueron determinadas en un equipo esquematizado en la figura 2. El equipo⁽⁵⁾, consta de una celda de permeación (CP) donde se encuentra la membrana que actúa como barrera de separación entre la zona de alta (p_1) y de baja presión (p_2).

La presión de alta es detectada por el sensor (SP_1) y es leída en un indicador digital. El lado de baja presión está conectado a un sensor de baja presión (SP_2) el cual está

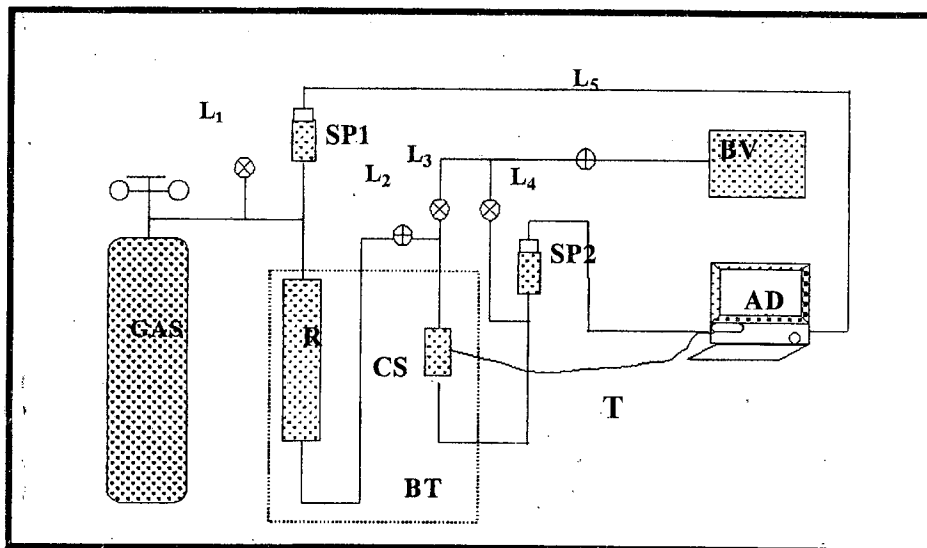


Figura 1. Equipo para medir solubilidades

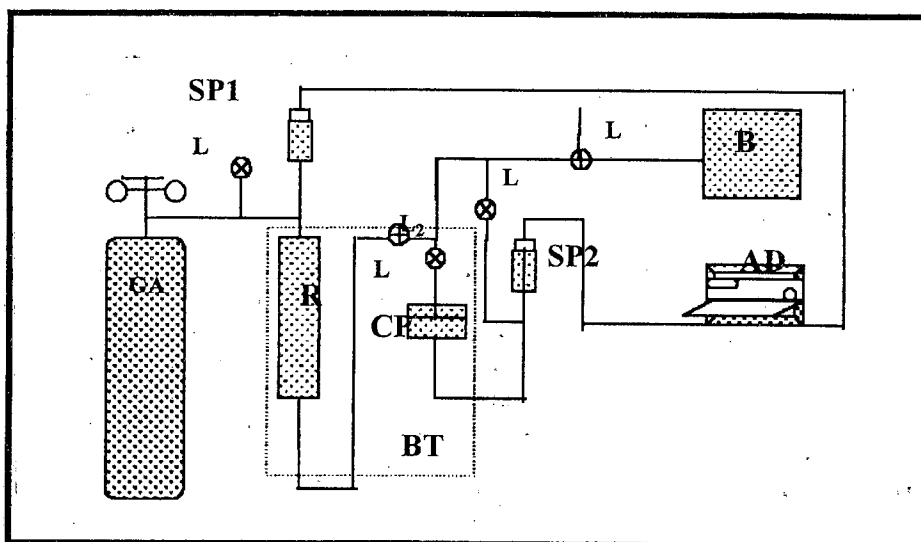


Figura 2. Equipo para medir permeabilidades

conectado a un adquisidor de datos (AD). La celda (CP) y el reservorio para el gas de alimentación (P), están colocados dentro de un baño termostático, la salida del equipo está conectada a la bomba de vacío (BV) mediante la llave L₅. Las zonas de alta y de baja presión se conectan a través de las llaves L₂, L₃, y L₄. Los errores en las permeabilidades derivan de la determinación del espesor de la membrana y el área de permeado.

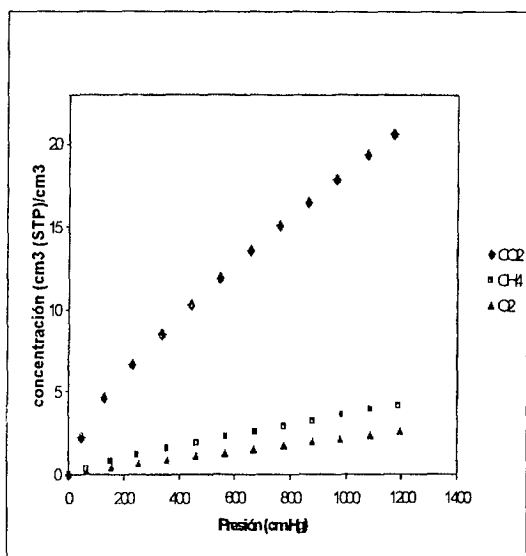
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se muestran a continuación los valores experimentales, de las isothermas de sorción, permeabilidad y tiempos de retardo para diversos gases.

Isothermas de sorción

Estas isothermas muestran como varía la concentración de un dado gas en una membrana. En este caso en la gráfica 1 se muestra como varía la concentración de gases tales como CO₂, CH₄ y O₂ para diferentes presiones y una temperatura de 293 °K. En esta gráfica se puede observar:

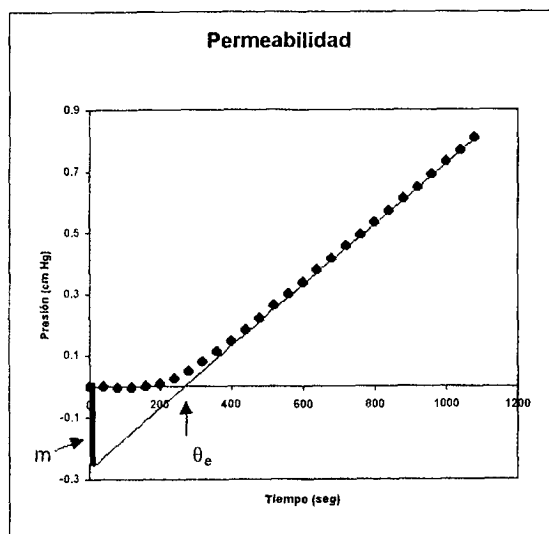
- La gran diferencia entre la solubilidad del CO₂ y los demás gases. Este efecto de mayor solubilidad del CO₂ puede ser atribuida a la presencia de acrilonitrilo en ABS.
- Las isothermas de sorción tienden a tener formas cóncavas hacia el eje de la presión, típica de los polímeros vítreos.



Gráfica 1: concentración versus la presión para CO_2 , CH_4 , O_2 con ABS ($T = 293^{\circ}K$).

Permeabilidad y time lag

En la gráfica 2 se muestra una curva obtenida para CO_2 .



Gráfica 2: Variación de la presión del lado de baja con el tiempo. Sistema CO_2 -ABS ($T = 293^{\circ}K$, $p = 8$ atm).

La forma de la curva que se observa en esta figura es representativa de todos los ensayos realizados para los distintos gases. Una vez alcanzado el estado estacionario, el valor de la pendiente de la recta es constante, dicho valor se emplea para calcular la permeabilidad. El punto de corte de la recta con la coordenada tiempo, para p_2 igual a cero, da el time lag (θ_e). Los valores de permeabilidad P en condiciones estándar de presión y temperatura, fueron determinados mediante la siguiente expresión:

$$P[\text{Ba}] = 11.53 (BL/Tp_1) [\text{Ba}] \quad (1)$$

En donde $[\text{Ba}] = [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2(\text{cm Hg}))] \times 10^{-10}$, la constante numérica es el cociente entre el volumen muerto de la zona de baja presión y el área de permeado, B es la pendiente de la recta (dp_2/dt), L el espesor de la membrana, T la temperatura de trabajo, p_1 la presión de alta. El time lag se calcula a partir de:

$$\theta_e = -m/B [\text{seg}] \quad (2)$$

siendo m la ordenada al origen, de la recta tangente a la curva de permeación en la gráfica 2.

La Tabla 1 muestra como varía la permeabilidad para CO_2 , CH_4 y O_2 para $T = 293^{\circ}C$ a diferentes presiones. Los errores más importante en las permeabilidades derivan de la medida del espesor de la membrana y del área de permeado. Fueron minimizados por el uso de instrumental de precisión. Los mismos son del orden del 5%.

TABLA 1: Valores de permeabilidades en función de la presión de alta.

CO_2		CH_4		O_2	
p_1 [cm Hg]	P [Ba]	p_1 [cm Hg]	P [Ba]	p_1 [cm Hg]	P [Ba]
39	3.36			38	0.731
82	3.15			80	0.721
119	3.08	133	0.157	116	0.709
160	3.03	235	0.151	169	0.704
224	2.97	309	0.152	220	0.7
309	2.95	381	0.15	312	0.696
381	2.93			378	0.697
464	2.96	551	0.147	465	0.696
536	2.96			532	0.695
610	2.95	676	0.143	611	0.694
686	2.96	753	0.14	689	0.696
753	2.95			762	0.695

IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

El modelo dual de sorción y transporte^(1,2,3,4) es utilizado y también verificada su validez en lo que sigue.

Isoterma de sorción.

A partir de las medidas de concentración de gas dentro de la membrana en función de la presión, se obtiene las correspondientes isotermas. Estos puntos experimentales son ajustados por cuadrados mínimos, usando el paquete MATLAB (6.0) sobre la ecuación (3). De este ajuste se obtiene el valor de los parámetros del modelo dual⁽³⁾ k_D , C'_H y b .

$$C = k_D \cdot p + C'_H \cdot b \cdot p / (1 + b \cdot p) \quad (3)$$

Donde: C = concentración de gas en la membrana [$\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3$ (memb)] (Experimental); p = presión externa a la membrana [cm Hg] (Experimental); k_D = coeficiente de solubilidad (zona Henry) [$\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3$ (memb) · (cm Hg)]; C'_H = solubilidad (zona Langmuir)

[cm³(STP)/ cm³ (memb)]; b = coeficiente de afinidad [1/(cm Hg)].

Permeación.

El modelo dual de transporte con inmovilización parcial, propone la siguiente ecuación para la permeabilidad^(2,3).

$$P = k_D \cdot D (1 + FK / (1 + b \cdot p)) \quad (4)$$

Donde: D = Coeficiente de difusión zona Henry. [cm²/s]; F = D_H/D ; D_H = Coeficiente de difusión zona Langmuir. [cm²/s]; K = C_H · b / k_D.

A fin de aplicar esta ecuación a nuestros valores experimentales de permeabilidad, se utilizaron los parámetros ya encontrados con la ecuación (3). Se realizó un ajuste por cuadrados mínimos mediante MATLAB (6.0), para determinar los valores de D y F, según se muestra en la tabla 2.

TABLA 2: Parámetros del Modelo Dual

Gas	CO ₂	CH ₄	O ₂
Temperatura	293 °K	293 °K	293 °K
k _D [cm ³ (STP) / cm ³ · cm ³ Hg]	0.0151	0.0031	0.0021
C _H [cm ³ (STP) / cm ³]	3.44	0.52	0.107
B [1/cm Hg]	0.0272	0.0094	0.016
D _D [cm ² /seg] x 10 ⁻⁸	1.9	0.44	3.27
F	0.0514	0.21	0.124
D _H [cm ² /seg] x 10 ⁻⁹	0.97	0.92	4
K	6.2	1.58	0.81

El Time Lag θ_a dado por el modelo dual con inmovilización parcial, está dado por:

$$\theta_a = (l^2/6D) \cdot \{1 + K[f_0(y) + FK f_1(y) + (FK)^2 f_2(y)] + FK f_3(y) + FK f_4(y)\} / \{1 + (FK/1+y)\}^3 \quad (5)$$

Siendo:

$$y = b \cdot p$$

Los parámetros F, K, D y b, son los parámetros detallados en la tabla 2. Las funciones f₀(y), f₁(y), f₂(y), f₃(y) y f₄(y) están dadas por D.R Paul y W. J. Koros⁽³⁾.

Los errores en el cálculo del parámetro θ_a se hallan por propagación en la ecuación (5), y provienen de los errores de ajuste de las variables del modelo dual. Los mismos están comprendidos entre el 10% y el 15%.

Los errores en el valor experimental θ_e son del orden del 10%. Este error es obtenido teniendo en cuenta el tiempo de desgasado de la membrana. En todas las experiencias el mismo es superior a 40 veces el tiempo de retardo a la temperatura de desgasado (333 °K). La discrepancia entre los tiempos de desgasado como los realizados y otros del orden de 100 time lag, son inferiores al 7%.

En la tabla 3 se puede apreciar que los valores de time lag obtenidos experimentalmente, concuerdan (dentro de los errores) con los calculados a partir de la expresión dada por D.R Paul y W. J. Koros⁽³⁾.

TABLA 3. Valores de time lag predichos por el modelo dual (θ_a) y valores Experimentales (θ_e).

CO ₂			CH ₄			O ₂		
P ₂ [cm Hg]	θ _a	θ _e	P ₂ [cm Hg]	θ _a	θ _e	P ₂ [cm Hg]	θ _a	θ _e
39	540	566	133	1034	1290	34	120	120
82	467	468	235	953	1171	80	114	113
119	424	434	382	880	1076	115	110	98
160	389	401	551	840	796	159	107	88
224	349	350	676	815	813	220	103	86
309	314	328				312	99	84
381	292	308				378	97	87
464	274	276				465	96	87
536	261	272				532	95	87
610	251	266				611	94	83
686	241	252				689	93	76
753	235	242				768	92	71

V. Conclusiones.

Este trabajo permite concluir que:

- Los equipos construidos para la medición de solubilidades, permeabilidades y tiempos de retardo (time lag) son confiables y precisos.
- El procedimiento consiste en comparar los valores experimentales de time lag, mediante una expresión teórica que utiliza parámetros obtenidos a partir de mediciones realizadas en equipos independientes.
- La obtención de una buena coincidencia entre los valores experimentales y los teóricos para el time lag, implica que el modelo de sorción dual con inmovilización parcial, representa satisfactoriamente el comportamiento del polímero con los gases estudiados.
- El procedimiento seguido en este trabajo, tiene validez general y puede ser aplicado a otros sistemas polímero-gas, como así también corroborar la validez de otros modelos.

Referencias

- 1- W. R. Vieth J.M. Howell, J.H. Hsiej, *Journal of Membrane Sci.* Vol 1, 177-220, (1976).
- 2- W. J. Koros, D.R. Paul and A. A. Rocha., *Journal of Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)* Vol 14, 687-702, (1976).
- 3 - D.R. Paul and W. J. Koros. *J. of Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*. Vol 14, 675-685, (1976).
- 4 - Ron Wang, Chun Cao, Tai-Shung Chung. *Journal of Membrane Sci.* - 198- 259-271, (2002).
- 5 - J. A. Eilenberg and W.R. Vieth, K. D. Pae, D. R. Morrow, and Y. Chen., Eds., Plenum Press, New York, 1972, p. 145.
- 6 - W. R. Vieth and J.A. Eilenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 945 (1972).
- 7 - D.R. Paul and D.R. Kemp. *J. Polym. Sci. Pt. C*, 41, C.A. Kumins, Ed., Interscience, New York, 1973, P. 79.