

II-405 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS

Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutora em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professora da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Keila Machado de Medeiros

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG. Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG. Professora da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB.

Carlos Antônio Pereira de Lima

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutor em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Fernando Fernandes Vieira

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutor em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Edcleide Maria Araújo

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR. Professora da UFCG.

Endereço⁽¹⁾: Rua Baraúnas, 351 – Bairro Universitário – Campina Grande – PB - CEP: 58429-500 - Brasil - Tel: (83) 3315-3333 - e-mail: gilvania@uepb.edu.br

RESUMO

As membranas de polisulfona podem ser aditivadas com diversos materiais a fim de modificar suas propriedades. A adição de argilas é uma alternativa que vem sendo bastante estudada em membranas de polisulfona a fim de otimizar a seletividade da mesma, além de alterar propriedades como mecânicas, térmicas, barreira, óptica, elétrica e inflamabilidade. Neste trabalho, membranas de polisulfona com adição de 3% em massa de argila montmorilonita natural, sódica e lítio, oriundas do estado da Paraíba, foram desenvolvidas pelo método de inversão de fases. Utilizou-se o N-metil-2 pirrolidona (NMP) como solvente na proporção de 80% e 20% de sólido. As membranas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e permeação a vapor d'água, a fim de se estudar seu comportamento nas propriedades de barreira. Os difratogramas de DRX das membranas indicaram que possivelmente ocorreu a formação de uma estrutura intercalado/esfoliado devido à ausência das bandas referentes às argilas. As fotomicrografias de MEV evidenciaram a formação de uma camada densa na pele filtrante e na parte inferior foi observada uma estrutura de *fingers* que pode ter influenciado na permeação. O ensaio de permeação a vapor d'água ilustrou que houve uma diminuição da permeação com a adição de argila, fornecendo evidências que as mesmas agiram como barreira. Destacou-se a membrana aditivada de argila com lítio que apresentou uma redução de 53% da permeação a vapor em comparação com a membrana pura. Portanto, as membranas de nanocompósitos apresentaram potencial nas propriedades de barreira e, consequentemente, na separação de efluentes gasosos industriais.

PALAVRAS-CHAVE: Membrana, Nanocompósitos, Propriedades de Barreira, Efluentes Gasosos.

INTRODUÇÃO

A polisulfona é um polímero de engenharia caracterizado pela alta resistência térmica, oxidativa e mecânica, além de possuir excelente resistência a ácidos, bases e hidrocarbonetos (WIEBECK e HARADA, 2005).

As características deste polímero despertaram interesse para aplicação em membranas no intuito de tratar efluentes, separação de gás, nanofiltração, ultrafiltração, entre outros (HABERT et al., 2006).

Já que esse método de separação por membranas destaca-se, em relação aos métodos tradicionais, por apresentar baixo consumo de energia, maior eficiência, processamento com etapas reduzidas e produto final de qualidade (SOUZA et al., 2006).

Existem diversos métodos de produção de membranas como sinterização, estiramento e gravação, porém, o método de inversão de fases se mostrou simples e eficiente gerando membranas de alta qualidade (CHAKRABARTY, GHOSHAL e PURKAIT, 2008; HAN et al., 2016; CHEN et al., 2016).

As membranas de polisulfona podem ser aditivadas com diversos materiais a fim de modificar suas propriedades. A adição de fibra de vidro é uma alternativa comum para aumentar as propriedades mecânicas desse polímero (WIEBECK e HARADA, 2005).

A adição de argilas é uma alternativa que vem sendo bastante estudada em membranas de polisulfona a fim de otimizar a seletividade da mesma, além de alterar propriedades como mecânicas, térmicas, barreira, óptica, elétrica e inflamabilidade (SUR et al., 2001).

As argilas são constituídas por argilominerais que apresentam estrutura em camadas com espessura na escala nanométrica (alta área superficial). Esses materiais apresentam cátions que podem ser trocados para facilitarem a interação com outro material.

A montmorilonita é um argilomineral que pode apresentar-se na forma policatiônica ou monocatiônica de maneira que surjam propriedades e aplicações diferentes conforme o cátion predominante.

Por exemplo, as montmorilonitas sódicas tem a capacidade de inchar quando em meio aquoso, pois o sódio tem elevado número de coordenação podendo adsorver muitas moléculas de água ocasionando o inchamento, contudo, o caráter apresentado é hidrofílico.

A fim de que se tenha uma interação maior com meios orgânicos é necessário fazer um tratamento de organofilização no qual um sal é introduzido entre as camadas do argilomineral ocasionando um aumento do espaçamento entre as lamelas (YEH et al., 2004).

Diversas pesquisas surgiram empregando argila montmorilonita sódica e organofílica em membranas de polisulfona a fim de aumentar a hidrofiliabilidade, formar um nanocompósito, melhorar as propriedades mecânicas, melhorar as propriedades de barreira, controlar as morfologias (tamanho e distribuição de poros) entre outras (ANADÃO et al., 2010; SOUZA SANTOS, 1992).

As membranas de polisulfona apresentam excelentes propriedades de seletividade, resistência térmica, química e mecânica, porém, apresentam baixa hidrofiliabilidade, o que pode ocasionar incrustações superficiais prejudicando o seu desempenho. Portanto, a fim de solucionar essa limitação foi adicionada argila montmorilonita para melhorar a seletividade e aumentar a hidrofiliabilidade, conforme estudos disponíveis na literatura ANADÃO et al., 2011).

De acordo com Medeiros et al. (2012) apresentaram evidências de que o uso de argila organofílica contribuiu para redução no tamanho dos poros das membranas, diminuindo a permeação de água.

Portanto, nesta pesquisa serão empregadas argilas naturais e ativadas a fim de analisar a influência dessas cargas na morfologia das membranas. As argilas provenientes da Paraíba têm sido uma alternativa viável por se tratar de um insumo naturalmente abundante e de baixo custo.

Além disso, outra vantagem é que estas argilas apresentam características semelhantes às argilas importadas, logo, este trabalho tem o intuito de valorizar a matéria prima local. Estes fatores demonstram a importância do estudo da inserção destas argilas na obtenção de membranas híbridas aplicadas em separação de gás, além de servir como suporte para trabalhos futuros.

O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades de barreira de acordo com a influência da argila na morfologia das membranas de nanocompósitos poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizada argila montmorilonita verde lodo, retirada da mina Bravo do município de Boa Vista/Paraíba. As argilas são naturalmente policatiônicas, mas realizou-se um tratamento de ativação (troca dos cátions), utilizando-se carbonato de sódio e de lítio na concentração 2N para obter as argilas sódicas e com lítio, respectivamente.

Esse tratamento foi realizado no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Unidade acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

As argilas foram preparadas no teor de 100 meq/100 g de argila seca no qual se esperou um período de 5 dias para que os cátions fossem trocados. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água destilada e secas.

O polímero utilizado foi a polisulfona UDEL P3500 LCD MB7 com massa molar entre 77.000 g/mol e 83.000 g/mol e densidade relativa de 1.2, segundo ASTM D 792. Foi utilizado o 1-Metil 2-Pirrolidona (NMP) como solvente com pureza de 99.5% adquirido pela empresa Labsynth.

Preparação das amostras

O polímero foi colocado para secar em uma estufa a 80 °C por 24 horas. A argila também foi seca em uma estufa por 24 horas, porém, a 70 °C. Depois de retirados da estufa, o polímero e a argila foram colocados em uma estufa a vácuo na temperatura ambiente para evitar que absorvam umidade.

Foram preparados quatro tipos de membranas: polisulfona pura, polisulfona e argila natural (policatiônica), polisulfona e argila ativada com sódio (monocatiônica) e polisulfona e argila ativada com lítio (monocatiônica).

As concentrações para as quatro membranas foram de 80% do solvente (NMP) para 20% de sólido. A porção de sólido contém 3% de argila para as membranas híbridas.

Para a membrana pura foi pesado 160g do solvente (NMP) e 40g do polímero. Para as membranas híbridas foram pesados 160g do solvente, 38.8g do polímero e 1.2g da argila.

Preparação das membranas poliméricas e híbridas

No preparo das membranas híbridas adicionou-se 160 gramas do solvente junto com 1.2 gramas de argila em um becker e colocou-se para agitar no agitador Fisatom 713 D em uma velocidade de 500 rotações por minuto por uma hora.

Depois foram adicionados 38.8 gramas do polímero e mantidos sob a mesma agitação por 4 horas. Em seguida, a solução foi vertida em uma placa de vidro através do espalhamento da solução sob o substrato com uso de um bastão de vidro de modo que se formasse uma camada homogênea, onde se esperou um minuto após o espalhamento da membrana e então os imergiu (placa + membrana) em um recipiente com 2 litros de água destilada. Após esse procedimento, a membrana foi retirada.

No caso da membrana pura, procedeu-se da mesma forma, sem a presença da argila, ou seja, adicionou-se o solvente juntamente com o polímero e a agitação foi mantida a 500 rotações por minuto por quatro horas. Esses procedimentos foram realizados à temperatura ambiente (em torno de 24°C).

Caracterizações das membranas poliméricas e híbridas

Difração de raios-X (DRX)

As membranas foram analisadas no equipamento shimadzu xdr-6000 à temperatura ambiente, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kv, corrente de 30 ma, varredura de 2° a 30° e velocidade de

varredura de 2°/min. As argilas foram analisadas pelo mesmo equipamento, porém, apresentaram-se passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), passo de 0,02° e varredura de 0 a 60°.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias da morfologia das membranas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando o equipamento de marca TESCAN, modelo VEGA3 e tensão de 20 kV. Foram analisadas a superfície de topo e a seção transversal das membranas.

Na análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação plástica, ou seja, evitar que a membrana se deforme e prejudique a morfologia estabelecida.

As superfícies das membranas foram revestidas com ouro ("sputtering" – Metalizador Shimadzu-IC-50, utilizando uma corrente de 4 mA por um período de 3 minutos).

Permeação a vapor d'água

Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E96 (2005), utilizando-se o método gravimétrico, no Laboratório de Membranas/CCT/UFCG.

Foi determinado o peso e a espessura das membranas, posteriormente, as mesmas foram cortadas e coladas (com adesivo comercial à base de resina epóxi) em recipientes de vidros (cilíndricos) contendo um determinado volume de água de modo que o sistema estivesse hermeticamente fechado.

Os recipientes foram colocados em uma caixa plástica contendo sílica (utilizada para controlar a umidade do ar) e vedados de maneira que não houvesse contato com o meio externo.

A umidade relativa do ar e a temperatura foram acompanhadas mantendo-se em torno de 27% e 24 °C, respectivamente.

Os recipientes foram pesados em tempos determinados durante uma semana. O experimento foi realizado em triplicata. A permeabilidade dos filmes foi determinada segundo a Equação 1.

$$P = \frac{G \cdot h \cdot V_0}{M \cdot P_v \cdot \Delta u} \quad (1)$$

Em que P é a permeabilidade dos filmes em barrer, G é a massa que passa através do filme por unidade de área e tempo que foi determinada pelo cálculo da inclinação da reta da perda de massa dos potes por unidade de área em função do tempo, e h é a espessura do filme.

A variável V_0 é $22,414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ que é o volume molar normal em condições padronizadas de temperatura e de pressão (0 °C, 1 atm) do vapor de água, M é $18,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ que é a massa molar da água, P_v é a pressão de vapor da água à temperatura do experimento e Δu é a diferença de umidade relativa do ar entre o interior do pote e o exterior.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X (DRX)

A Figura 1 apresenta os difratogramas de DRX das membranas de polisulfona pura e com argila natural, sódica e com lítio.

O DRX da polisulfona pura apresentou um pico característico entre 15° e 20° referente à sua estrutura (Anadão et al., 2010). As membranas híbridas apresentaram basicamente o mesmo comportamento com um pico característico da estrutura da polisulfona e a ausência das bandas característicos da argila.

Pode-se notar que a membrana aditivada de argila com lítio apresentou uma maior linearidade na região em que se esperariam os picos da argila, dando indícios que houve uma maior intercalação/esfoliação das lamelas do argilomineral.

Os difratogramas das membranas híbridas podem evidenciar, de modo geral, que houve a formação de um nanocompósito intercalado/esfoliado ou de um microcompósito já que os picos característicos das argilas não foram evidenciados, e estão situadas entre 0 e 20°.

Portanto, indicando que a estrutura cristalina da argila foi alterada (pela presença das cadeias poliméricas entre as lamelas) ou que houve um aglomerado das mesmas que pode ter impedido a identificação das bandas.

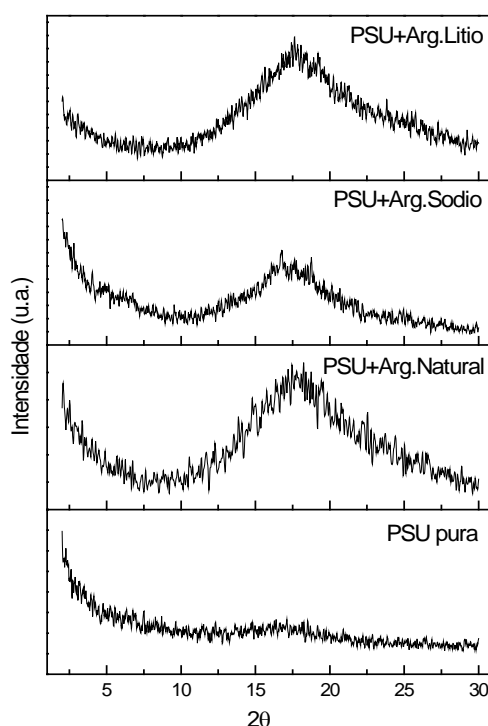


Figura 1: Difratogramas de raios-X das membranas de PSU pura e de seus nanocompósitos com a argila natural, ativada com sódio e ativada com lítio.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de polisulfona pura e com argila natural, sódica e com lítio estão apresentadas nas Figuras de 2 a 5.

As membranas apresentaram uma morfologia anisotrópica integral que pode ser atribuída ao método de preparo por inversão de fases e pela atuação da argila, no caso das membranas híbridas (Anadão et al., 2010).

Observou-se a formação de pequenos aglomerados na superfície das membranas vistas nas Figuras 2 (a), 3(a) e 4(a) e na seção transversal das Figuras 2(b), 3(b) e 5(b) que podem ser atribuídos à presença de polímero não solubilizado.

O tamanho e a quantidade destes não dão indícios de que sejam aglomerados de argila, pois as mesmas foram adicionadas em pequenas quantidades nas membranas híbridas.

A Figura 2(b) apresenta a estrutura morfológica da membrana pura, na qual se pode observar uma camada densa inicial seguida de uma estrutura com *fingers*. A membrana com adição de argila natural, Figura 3(b)

apresentou uma estrutura com uma camada densa maior que a membrana pura, porém com *fingers* em maiores quantidades e mais bem distribuídos.

A Figura 4(b), membrana com argila sódica, apresentou uma camada densa maior que a membrana pura e uma estrutura de *fingers* semelhante à membrana com argila natural. Essas morfologias podem ser atribuídas à presença da argila que pode ter atuado como barreiras físicas que dificultaram o fluxo difusivo entre o solvente e o não solvente, de modo que a camada densa, inicialmente formada, fosse reduzida contribuindo no aumento da camada visualizada abaixo do topo e ao longo da seção transversal.

A membrana com argila natural apresentou uma camada densa maior que as demais híbridas devido, provavelmente, a pouca interação entre o polímero e a argila de modo que não ocorreu uma intercalação/esfoliação das lamelas do argilomineral.

Na Figura 5, a membrana de argila com lítio, apresentou uma morfologia diferente das outras três, com uma superfície de topo com rugosidade e a ausência de *fingers* na sua seção transversal, isto é, uma estrutura simétrica e densa. Essa morfologia pode ser atribuída a uma maior expansão das lamelas da argila, causada pela presença do cátion lítio, promovendo uma maior interação com o polímero.

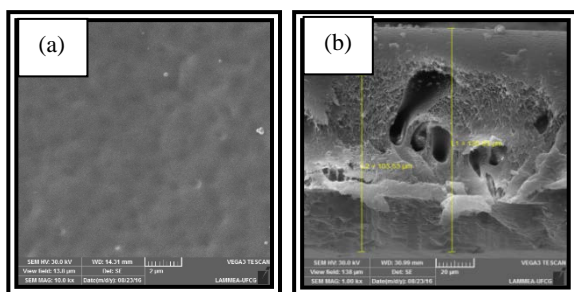


Figura 2: MEV da membrana de PSU pura:
(a) superfície de topo e (b) seção transversal.

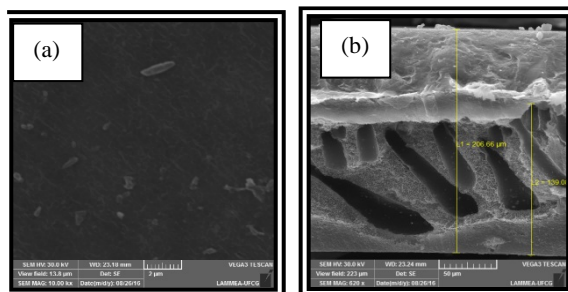


Figura 3: MEV da membrana de PSU+Arg. Nat.
(a) superfície de topo e (b) seção transversal.

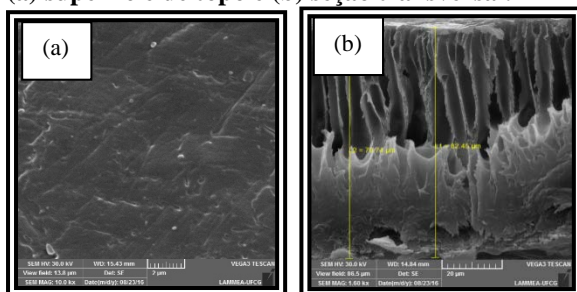


Figura 4: MEV da membrana de PSU+Arg. sódica:
(a) superfície de topo e (b) seção transversal.

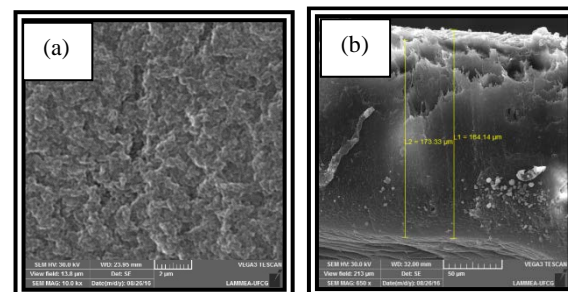


Figura 5: MEV da membrana de PSU+Arg. lítio:
(a) superfície de topo e (b) seção transversal.

Permeação a vapor d'água

A Figura 6 ilustra a permeação a vapor d'água das membranas de polisulfona pura e com argila natural, sódica e com lítio.

Na Figura 6, a membrana de PSU pura apresentou o maior valor de permeação, enquanto que, as membranas com as argilas natural, sódica e com lítio apresentaram gradativamente os menores valores de permeação a vapor d'água, podendo ser justificados pelas morfologias obtidas.

As membranas com as argilas sódicas e com lítio apresentaram por DRX uma estrutura possivelmente intercalada/esfoliada indicando uma boa interação entre o polímero e as lamelas da argila, agindo como barreiras físicas para passagem do vapor d'água (PICARD et al., 2007).

Logo, esses caminhos tortuosos ocasionados pelas suas lamelas impediram a passagem do vapor, representando uma diminuição da sua permeação pelas membranas.

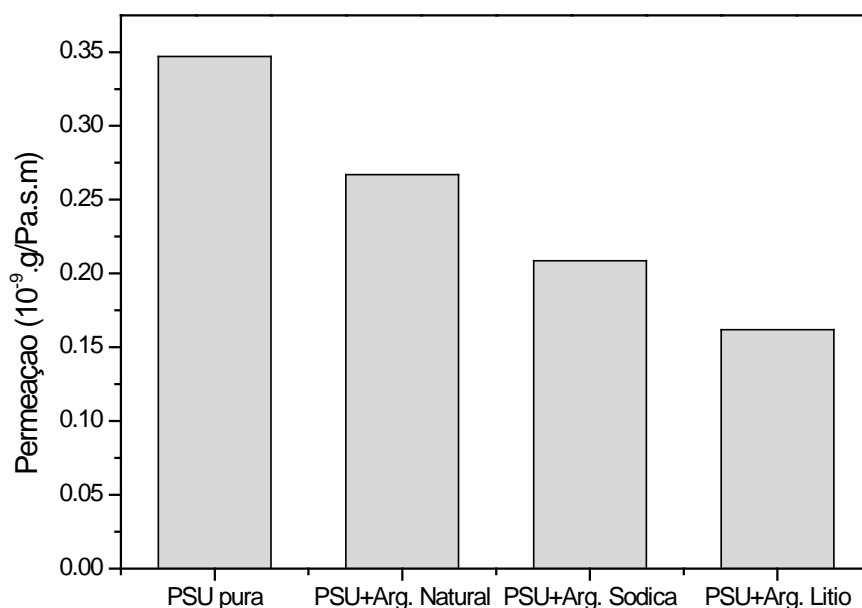


Figura 6: Permeação a vapor d'água das membranas de PSU pura e de seus nanocompósitos com a argila natural, ativada com sódio e ativada com lítio.

A membrana com a argila lítica apresentou menor permeação, provavelmente devido a melhor distribuição das lamelas da argila que agiram como agente nucleante, devido a maior facilidade de o lítio ser trocado pelos cátions, apresentado uma boa interação do íon no argilomineral, melhorando a sua compatibilidade físico-química com o polímero.

Além disso, a sua seção transversal vista por MEV, apresentou uma estrutura mais densa com ausência de *fingers*, que pode ter sido responsável pelo seu baixo valor de permeação ao vapor d'água.

Portanto, nota-se que a membrana de polisulfona com argila lítica reduziu a permeação a vapor d'água em 53% em comparação à membrana pura.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O difratograma da membrana de polisulfona pura apresentou um pico característico entre 15° e 20° referente à sua estrutura. Já o DRX das membranas híbridas evidenciaram a formação de um nanocompósito intercalado/esfoliado ou de um microcompósito, devido à ausência das bandas referentes às argilas.

A adição da argila na obtenção das membranas de polisulfona, independente do cátion trocado na sua estrutura, promoveu mudanças na sua microestrutura, variando o tamanho de aglomerados e a quantidade de poros obtidos na superfície de topo, bem como a formação de *fingers* nas suas seções transversais.

Além disso, as argilas atuaram como agente nucleante, propiciando uma morfologia com porosidade adequada e, desta forma, reduzindo de forma significativa a permeação a vapor d'água se comparado com a membrana de polisulfona pura.

Portanto, as membranas de nanocompósitos apresentaram uma potencialidade nas propriedades de barreira e, consequentemente, na separação de efluentes gasosos industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANADÃO, P., SATO, L.F., WIEBECK, H., DÍAZ, F.R.V. Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes. *Applied Clay Science*. v. 48, n. 1-2, pp. 127-132, Mar. 2010.
2. ANADÃO, P., WIEBECK, H., DÍAZ, F.R.V. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. *Polímeros*. v. 21, n. 5, pp. 443-452, Dez. 2011.
3. ASTM - American Society for Testing and Materials, ASTM E 96/E 96M-05 - Standard test methods for water vapor transmission of materials, Philadelphia, 2005.
4. CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A.K., PURKAIT, M.K. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *Journal of Membrane Science*, v. 315, n. 1-2, p. 36-47, Mai. 2008.
5. CHEN, S.H., LIOU, R.M., LIN, Y.Y., LAI, C.L., LAI, J.Y. Preparation and characterization of asymmetric sulfonated polysulfone membranes by wet phase inversion method. *European Polymer Journal*. v. 45, n. 4, p. 1293-1301, Abr. 2009.
6. HABERT, A.C., BORGES, C.P., NÓBREGA, R. Processo de separação com membranas, 1ª ed., E-Papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2006.
7. HAN, S., MAO, L., WU, T., WANG, H. Homogeneous polyethersulfone hybrid membranes prepared with in-suit synthesized magnesium hydroxide nanoparticles by phase inversion method. *Journal of Membrane Science*, v. 516, p. 47-55, Out. 2016.
8. MEDEIROS, K.M., KOJUCH, L.R., ARAÚJO, E.M., LIRA, H.L. Membranas obtidas de nanocompósitos pelos métodos de intercalação por fusão e solução. *Nanocompósitos poliméricos - Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas*. 1ª Edição - Campina Grande: Edufcg, v. 1, p. 151-168, 2012.
9. PICARD, E., VERMOGEN, A., GÉRARD, J. F., ESPUCHE, E. Barrier Properties of Nylon 6-Montmorillonite Nanocomposite Membranes Prepared by Melt Lending: Influence of the Clay Content and Dispersion State. Consequences on Modeling. *Journal of Membrane Science*. v. 292, p. 133-144, Abr. 2007.
10. SOUZA, J.F., FERRARINI, E., RIVEROS, R., ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas eletivas de polisulfona com lipase imobilizada. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 9, n.1, pp. 54-61, Jan. 2008.
11. SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda, v.1 e v.3, São Paulo, 1992.
12. SUR, G.S., SUN, H.L., LYU, S.G., MARK, J. E. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposite. *Polymer*. v. 42, n. 24, pp. 9783-9789, Nov. 2001.
13. WIEBECK, H., HARADA, J. Plásticos de engenharia. Artliber Editora, São Paulo, 2005.
14. YEH, J.M., CHEN, C.L., CHEN, Y.C., MA, C.Y., HUANG, H.Y., YU, Y.H. Enhanced corrosion prevention effect of polysulfone-clay nanocomposite materials prepared by solution dispersion. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 92, n.1, pp. 631-637, Abr. 2004.