

INFLUÊNCIA DE ADITIVOS INORGÂNICOS NA POROSIDADE DE MEMBRANAS HÍBRIDAS

Carlos Antônio Pereira de Lima¹
Karyna Steffane da Silva²
Camylla Barbosa Silva³
Kênia Kelly Freitas Sarmiento⁴
Keila Machado de Medeiros⁵

INTRODUÇÃO

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 estudada a fim de otimizar a seletividade da mesma, além de alterar propriedades como mecânicas, térmicas, barreira, óptica, elétrica e inflabilidade (SUR et al., 2001; YEH et al., 2004).

As argilas são contidas por argilominerais que apresentam estrutura em camadas com espessura na escala nanométrica (alta área superficial). Esses materiais apresentam cátions que podem ser trocados para facilitar 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 (SOUZA SANTOS, 1992; MONTICELLI et al., 2007).

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. 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).

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 (ANADÃO et al., 2010). 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., 2010). De acordo com Medeiros et al. (2012) apresentaram evidências de que o uso de argila organofílica contribuiu para redução no tamanho dos poros das

¹ Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB - PB, caplima@uepb.edu.br;

² Graduanda pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, karynasteffane@hotmail.com;

³ Graduanda pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, camyllabsilva@hotmail.com;

⁴ Graduada do Curso de Ciências Biológicas da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, keniakellys41@gmail.com;

⁵ Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB - BA, keilamedeiros@ufrb.edu.br

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. Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo a avaliação da influência de aditivos inorgânicos na porosidade de membranas híbridas.

METODOLOGIA

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) no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Unidade acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande utilizando-se carbonato de sódio e de lítio na concentração 2N para obter as argilas sódicas e com lítio, respectivamente. 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, secas e trituradas. 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% comprado da empresa Synth.

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 25 °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°.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises por FTIR foram realizadas no espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . As amostras de argila foram caracterizadas na forma de pó, enquanto as membranas na forma de filmes finos.

Determinação da porosidade das membranas

Método 1

Anadão et al. (2014) desenvolveram membranas de polisulfona adicionada com grafite na concentração de 3% em massa. Foi utilizada uma fração de 25% de sólido e 75% de 1-Metil 2-Pirrolidona (solvente) no método de inversão de fases.

Método 2

Bellincanta et al. (2011) desenvolveram membranas de polisulfona/poliuretano pelo método de inversão de fases. Adicionou-se fotoiniciadores nas membranas de modo que as mesmas foram irradiadas com lâmpadas ultravioletas a fim de aumentar a interação entre os polímeros e o suporte utilizado. Entre as várias caracterizações realizadas foram feitas as determinações das densidades e das porosidades das membranas. A densidade foi determinada segundo norma ASTM D 792-08, em que as membranas foram imersas em água destilada por 48 horas e o peso das mesmas foi medido. A porosidade também foi determinada com a imersão das membranas em água por 48 horas e as massas das mesmas foram medidas.

Método 3

Wei et al. (2012) e Yang et al. (2007) desenvolveram membranas de polisulfona no qual modificaram as mesmas com aplicação de ácido cítrico e sódio bisulfito, que são produtos químicos normalmente utilizados em membranas no pré-tratamento de água, a fim de otimizar o rendimento das mesmas nos processos de separação. Dentre as caracterizações empregadas, determinou-se a porosidade das membranas com a imersão delas em água destilada por 48 horas em que se determinaram as respectivas massas, com uso de uma balança analítica. Para todos os métodos utilizou-se os seguintes dados: a densidade do polímero utilizada foi 1,24 g/cm^3 segundo valor fornecido na ficha técnica do mesmo, a densidade da argila utilizada foi 2,5563 g/cm^3 determinada pelo Ultrapyc 1200e (*automatic*

density analyzer) da empresa Quantachrome instruments. A espessura das membranas foi determinada pelo método dos pontos múltiplos utilizando um micrômetro digital, no qual se obteve a espessura de quatro regiões diferentes da membrana, obtendo-se a média dos valores. No método 1, houve a pesagens das membranas com uso de uma balança analítica e determinação da espessura e área utilizada. Nos métodos 2 e 3 as membranas foram pesadas e depois imersas em água destilada por 48 horas e posteriormente pesadas. Os ensaios foram realizados em triplicata com a temperatura em torno de 24 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos difratogramas de DRX das argilas foram evidenciados os picos de cristalinidade característicos das mesmas. Embora as argilas apresentem cátions diferentes, a sua cristalinidade não é alterada, pois os cátions por serem pequenos não causam distorções nas lamelas da argila, logo, não alteram a cristalinidade, ou seja, os picos são mantidos. Podem-se observar picos característicos de argilas montmorilonitas, tais como: montmorilonita (M), caulinita (C) e quartzo (Q).

Os difratogramas de DRX da membrana de 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, situadas entre 0 e 20°. Portanto, indicando que a estrutura cristalina da argila foi alterada pela presença de polímero entre suas lamelas ou que houve um aglomerado das mesmas que pode ter impedido a identificação das bandas.

As análises por FTIR das argilas apresentaram as mesmas bandas características por se tratarem de montmorilonitas que é o seu principal argilomineral. A diferença entre elas consiste apenas nos cátions que foram trocados na estrutura, uma policatiônica, outra com predominância do cátion sódio e a outra do cátion lítio, porém, não houve evidências de bandas específicas para identificação desses cátions. As principais bandas apresentadas são: banda característica de ligações Si-O-Si em 988 cm^{-1} ; em 795 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica; em 908 cm^{-1} , banda referente à frequência de vibração angular da hidroxila ligada ao alumínio no sítio octaédrico; em 1640 cm^{-1} , banda referente à água adsorvida; em 3622 cm^{-1} , banda característica do estiramento da hidroxila e, em 3690 cm^{-1} , sugere-se a presença de caulinita (SHARMA et al., 2017).

Nos FTIR das membranas, foram constatadas bandas características do polímero que são: em 1162 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico da sulfona; em 1236 cm^{-1} , do éter aromático; em 1328 cm^{-1} , do estiramento assimétrico da sulfona; em 2970 cm^{-1} , do estiramento aromático do CH_3 ; em 2876 cm^{-1} , referente ao estiramento alifático do CH_3 , em 1483 e 1588 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-C dos aromáticos; em 1012 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O assimétrico e em 700 cm^{-1} e, em 834 cm^{-1} , referente à vibração molecular tipo *rocking* da ligação C-H (YEH et al., 2004). Além disso, foram observadas as mesmas bandas referentes à polisulfona e de seus híbridos. Entretanto, estas bandas não estão relacionadas somente com a polisulfona, mas também são inerentes às bandas características típicas das argilas. Elas permaneceram superpostas às bandas da polisulfona por apresentarem as mesmas faixas de número de onda.

Nos três métodos utilizados para determinação da porosidade das membranas de polisulfona pura e com argila natural, sódica e com lítio, pode-se observar que houve uma variação na porosidade, propiciando uma diminuição discreta na porosidade das membranas com argila, se comparadas com a membrana pura. De maneira geral, a membrana de PSU pura apresentou maior porosidade, absorvendo uma maior quantidade de água, por possuir uma camada densa menos espessa, e por trata-se de um polímero com caráter hidrofílico (THIRÉ et al., 2004).

A adição das argilas acarretou no aumento da espessura de suas camadas densas, impedindo uma identificação da interface da camada superior e inferior destas membranas, ficando mais evidente para a membrana com a adição da argila com lítio. Este fato ocorreu, possivelmente devido as argilas terem atuado como agente nucleante (PICARD et al., 2008), aumentando o caminho tortuoso existente na sua parte interna, diminuindo desta forma, as suas porosidades e, conseqüentemente, a absorção de água destas membranas híbridas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os difratogramas de DRX das argilas evidenciaram os picos de cristalinidade característicos de argilas montmorilonitas, caulinita e quartzo.

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 evidenciou a formação de um nanocompósito intercalado/esfoliado ou de um microcompósito, devido à ausência das bandas referentes às argilas.

Os FTIR das argilas apresentaram as mesmas bandas características por se tratarem de montmorilonitas que é o seu principal argilomineral. A diferença entre elas consiste apenas nos cátions que foram trocados na estrutura, uma policatiônica, outra com predominância do cátion sódio e a outra do cátion lítio.

Nos FTIR das membranas, foram constatadas bandas características do polímero e que também foram encontrados em seus híbridos. Entretanto, estas bandas não estão relacionadas somente com a polisulfona, mas também são inerentes às bandas características típicas das argilas por apresentarem as mesmas faixas de número de onda.

A membrana de PSU pura apresentou maior porosidade, absorvendo uma maior quantidade de água, provavelmente por possuir uma camada densa menos espessa. A adição das argilas acarretou no aumento do caminho tortuoso existente na sua parte interna, diminuindo desta forma, as suas porosidades e, conseqüentemente, a absorção de água destas membranas híbridas.

Palavras-chave: Aditivos; Compostos inorgânicos; Porosidade; Membranas híbridas.

REFERÊNCIAS

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.

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.

ANADÃO, P., SATO, L. F., MONTES, R. R., SANTIS, H. S. "Polysulphone/montmorillonite nanocomposite membranes: effect of clay addition and

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

polysulphone molecular weight on the membrane properties”. *Journal of Membrane Science*. v. 455, pp. 187-199, Abr. 2014.

BELLINCANTA, T., POLETTO, P., THÜMER, M. B., DUARTE, J., TOSCAN, A., ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. *Polímeros*. v. 21, n. 3, pp. 229-232, Jul. 2011.

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, pp. 151-168, 2012.

MONTICELLI, O., BOTTINO, A., SCANDALE, I., CAPANNELI, G., RUSSO, S. Preparation and properties of polysulfone-clay composite membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, n. 6, pp. 3637–3644, Mar. 2007.

PICARD, E., GÉRARD, J. F., ESPUCHE, E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: on the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. *Journal of Membrane Science*. v. 313, p. 284-295, Abr. 2008.

SHARMA, N., PURKAIT, M. K. Impact of synthesized amino alcohol plasticizer on the morphology and hydrophilicity of polysulfone ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. v. 522, pp. 202-215, Jan. 2017.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda, v.1 e v.3, São Paulo, 1992.

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.

THIRÉ, R. M. S. M., SIMÃO, R; A, ARAÚJO, P. J. G., ACHETE, C. A., ANDRADE, C. T. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 14, n. 1, pp. 57-62, Mar. 2004.

YANG, Y., ZHANG, H., WANG, P., ZHENG, Q., LI, J. The Influence of nano-sizer tio₂ fillers on the morphologies and properties of PSF of membrane. *Journal of Membrane Science*. v. 288, n. 1-2, pp. 231-238, Fev. 2007.

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.

WEI, X., WANG, Z., WANG, J., WANG, S. A. “A novel method of surface modification to polysulfone ultrafiltration membrane by preadsorption of citric acid or sodium bisulfite”. *Membrane Water Treatment*. v. 3, n. 1, pp. 35-49, Jan. 2012.