

Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano

Tatiane Bellincanta, Patrícia Poletto, Mônica B. Thürmer, Joicei Duarte, Andréia Toscan, Mára Zeni
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, UCS

Resumo: Membranas de polissulfona/poliuretano foram preparadas pelo método de inversão de fases. As membranas preparadas com a adição de fotoiniciador foram irradiadas com lâmpada ultravioleta para aumentar a interação entre os polímeros e o suporte de poliéster utilizado. As membranas com e sem adição de fotoiniciador foram caracterizadas através dos testes de resistência química, capacidade de adsorção de água, determinação de densidade, porosidade, morfologia e fluxo permeado de água. A membrana fotoiniciada apresentou poros com paredes bem definidas e maior estabilidade nos testes de resistência química e fluxo permeado. Ambas as membranas apresentaram valores aproximados na adsorção de água e porosidade.

Palavras-chave: Membranas poliméricas, poliuretano, polissulfona, inversão de fase.

Preparation and Characterization of Polymeric Membranes from Blended Polysulfone/Polyurethane

Abstract: Polysulfone/polyurethane membranes were prepared by the phase inversion method and irradiated with an ultraviolet light bulb to increase the interaction between polymers and the polyester support. The membranes with and without addition of photoinitiator were characterized using tests of chemical resistance, water adsorption capacity, density and porosity determination, water permeate flux and membrane morphology. The membrane treated with the photoinitiator exhibited well defined pores and greater stability in the tests of chemical resistance and water permeate flux. Both membranes had similar values for the water adsorption and porosity.

Keywords: Polymeric membranes, poly(urethane), poly(sulfone), inversion phase.

Introdução

A inversão de fases é um dos processos mais importantes para preparação de membranas poliméricas simétricas e assimétricas^[1]. Neste processo, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana e uma fase líquida pobre em polímero a qual forma a estrutura porosa^[2,3]. Após a imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente, este irá difundir para a solução polimérica, enquanto o solvente se difundirá no banho. A força motriz para este processo é a diferença de potencial químico existente entre o filme e o banho^[4]. A transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um fator determinante na morfologia das membranas e para a compreensão dos fenômenos envolvidos na síntese das mesmas^[5]. As membranas obtidas por inversão de fases são usadas atualmente em muitas aplicações como a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e como suporte para membranas compósitas.

Alguns dos polímeros mais utilizados na produção de membranas assimétricas, os quais são utilizados neste trabalho são a polissulfona (PSO) e o poliuretano (PU). Membranas de PSO preparadas pelo método de inversão de fase possuem boa resistência mecânica, alta resistência ao calor e elevada estabilidade química sendo amplamente usadas em processos de ultrafiltração e como suporte para membranas compósitas aplicadas em nanofiltração e osmose inversa^[6]. As membranas de PU, geralmente não porosas^[7], são utilizadas em muitas aplicações industriais por apresentarem boas propriedades mecânicas e de barreira assim como resistência química, sendo aplicadas em processos de pervaporação e permeação de gases^[8].

A seleção dos polímeros para aplicações específicas, como membranas seletivas, depende das características apresentadas pelo material. A proposta deste trabalho é de que as propriedades

mecânicas e de superfície (hidrofilia/hidrofobia), por exemplo, determinam a permeabilidade e a capacidade de sorção de água. As propriedades mássicas (peso molecular) influenciam a estabilidade térmica, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m), enquanto as propriedades estruturais (morfologia, tamanho de poro) determinam as propriedades de transporte da membrana polimérica^[9].

Neste trabalho, foram preparadas membranas compósitas a partir da blenda PU/PSO e 1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanone (Irgacure 651 Ciba), como fotoiniciador. Espera-se neste trabalho que a interação PU/PSO/Irgacure em clorofórmio aconteça como uma reação de fotoenxerto, como citado no trabalho de Zeni et al.^[10], com possível geração de radicais livres do fotoiniciador Irgacure, sensível a luz UV, formando um sistema randômico de ligações entre os polímeros e o suporte de poliéster. Esta interação estaria relacionada a possíveis ligações de hidrogênio entre os grupamentos CH₃ do Irgacure com as ligações de oxigênio essencialmente entre o poliéster e a blenda PU/PSO.

Para avaliar a interação entre os polímeros e o suporte da membrana, caracterizações como resistência química, propriedades de transporte e morfologia foram avaliadas.

Experimental

Materiais

Polissulfona (Sigma-Aldrich), com peso molecular de 35.000 g.mol⁻¹ e poliuretano alifático (W.R. Grace & Co.) com peso molecular de 33.000 g.mol⁻¹ foram utilizados na forma de pellets, usando-se clorofórmio (CHCl₃) (F. Maia 99,8%) como solvente. Água deionizada foi usada como não-solvente no banho

de coagulação. 1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanone (Irgacure 651 Ciba) foi usado como fotoiniciador. Para aumentar a resistência mecânica das membranas, utilizou-se um suporte de poliéster de 180 µm fornecido por NotreDame Comércio e Importação.

Preparação das membranas

A blenda PU/PSO foi solubilizada em clorofórmio, com concentrações de 7 e 10% de cada polímero respectivamente. O fotoiniciador Irgacure com concentração igual a 8% foi adicionado à solução de PU/PSO, a fim aumentar a interação entre os polímeros sobre o suporte utilizado, neste caso o poliéster.

Foram preparadas membranas com e sem a adição do fotoiniciador. As membranas foram obtidas a partir do espalhamento da solução com ajuda de um bastão de vidro sobre o suporte de poliéster, apoiado sobre uma placa de vidro, seguido por evaporação do solvente por 60 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, irradiou-se a membrana por 60 minutos em luz ultravioleta em lâmpada HPLN-125 Phillips, e logo após a mesma foi imersa em um banho de não solvente (água) por 90 minutos, ocorrendo o processo de inversão de fase. Foi realizado tratamento térmico em estufa a temperatura de 60 °C durante uma hora para todas as membranas.

Caracterização das membranas

Resistência Química

O ensaio de resistência química foi realizado a fim de avaliar a estabilidade das membranas quando submetidas a diferentes meios (possíveis soluções de filtração). Foi realizado o controle da perda de massa das membranas preparadas em diferentes soluções de pH entre 3 e 12, em clorofórmio (CHCl₃), etanol e solução de NaCl (Tabela 1). As membranas foram mantidas nas soluções por 24 horas e após secas por 6 horas em estufa à vácuo à 30 °C, para posterior pesagem.

Capacidade de adsorção de água

Membranas com diferentes massas foram colocadas em um pesa filtro em contato com água. O sistema foi mantido a uma temperatura de 24 °C ± 1. As membranas foram pesadas após 48 horas. O conteúdo percentual de água foi calculado como mostra a Equação 1^[11]:

$$\text{água}(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

onde, W_w é o peso da membrana molhada (g) e W_d é o peso da membrana seca (g).

Determinação da densidade e porosidade

A densidade das membranas foi determinada segundo a norma ASTM D 792-08^[12] e calculada pela Equação 2:

$$\rho = (a \cdot b) / (a - c) \quad (2)$$

onde, a é o peso da amostra (g), b é a densidade do etanol (g.cm⁻³) e c (g) o peso da amostra depois de imersa no etanol.

A porosidade foi determinada pela imersão das membranas em n-octanol durante 24 horas e calculada pela Equação 3^[13]:

$$\epsilon = \frac{(m_b / \rho_b)}{(m_b / \rho_b + m_p / \rho_p)} \times 100\% \quad (3)$$

onde, m_p é a massa inicial da membrana (g), m_b é a massa absorvida de n-octanol (g), ρ_p é a densidade da membrana (g.cm⁻³) e ρ_b a densidade do n-octanol (g.cm⁻³). O mesmo ensaio foi realizado com imersão das membranas em água.

Morfologia das Membranas

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizada em um microscópio modelo Shimadzu SSX 550, foi utilizada para o estudo morfológico da secção transversal das membranas. As amostras foram fraturadas criogenicamente e metalizadas com uma fina camada de ouro antes de sua caracterização.

Fluxo permeado de água

As membranas foram submetidas ao teste de permeabilidade à água por um sistema de permeação modelo Minitam™ System da MILLIPORE, à temperatura de 20 °C em uma cela (área 16 cm²) com fluxo transversal e pressão de 1 bar. O fluxo foi calculado usando a Equação 4.

$$J = \frac{V}{A \Delta t} \quad (4)$$

onde, J é o fluxo de água (Lm⁻²h⁻¹), V é o volume permeado (L), A é a área da membrana (m²) e Δt é o tempo de permeação (horas). Foram coletados dados de permeação a cada minuto durante duas horas.

Resultados e Discussão

Resistência química

A resistência química é um fator importante para as condições de uso e limpeza química das membranas. Para os testes realizados em soluções de pH entre 3 a 12, observou-se que para as membranas sem adição do fotoiniciador, ocorreu uma perda de massa maior em relação às membranas fotoiniciadas. Perdas de massa de 2,4% foram observadas a partir de pH 8 para as membranas sem adição de fotoiniciador.

As membranas PU/PSO/Irgacure e PU/PSO, mantidas em CHCl₃ por 24 horas, apresentaram perda de massa de 14,7 e 21,4%. A elevada perda de massa observada deve-se ao clorofórmio ser solvente para ambos os polímeros. Porém a membrana com adição do fotoiniciador apresentou perda de massa inferior, o que sugere a ocorrência de maior interação entre os polímeros devido às ligações físicas como pontes de hidrogênio entre PU/PSO/Irgacure e o poliéster quando submetido à irradiação UV.

As membranas em solução de NaCl e etanol apresentaram perdas de massa pequenas e próximas do valor de perda observadas na faixa de pH 8.

Capacidade de adsorção de água

Os poros são responsáveis por acomodar moléculas de água em sua estrutura^[11,14], portanto a medida da adsorção de água pelas membranas poliméricas é um método importante para caracterização da porosidade da superfície e subcamadas.

Tabela 1. Percentual de perda de massa apresentada pelas membranas em diferentes soluções.

Membrana	pH 3	pH 5	pH 8	pH 12	NaCl	CHCl ₃	Etanol
PU/PSO/Irgacure	0	0	0.45	2.7	1.3	14.8	1.2
PU/PSO	0.9	0.74	2.4	3.4	2.7	21.4	2.4

Todos os valores da tabela são em %.

As membranas apresentaram condição de saturação na capacidade de adsorção de água entre 59 e 62%, como observado na Tabela 2. As membranas apresentaram alto índice de adsorção de água, apesar de a polisulfona apresentar características hidrofóbicas. Malaisamy et al.^[7] obtiveram aumento na adsorção de água próxima com o aumento da proporção de PSO na blenda PU/PSO. Porém, como citado anteriormente^[7], as membranas de PU são densas, ou seja, não-porosas. Já as membranas de PSO apresentam elevado percentual de porosidade, o que explica a alta adsorção de água pelas membranas preparadas neste trabalho.

Os mesmos testes foram realizados em n-octanol, para posterior cálculo da densidade e porosidade, e observou-se que a massa adsorvida de n-octanol é inferior à massa adsorvida de água. Porém, o tamanho da molécula do n-octanol ($M_w = 130 \text{ g.mol}^{-1}$) é superior à molécula da água ($M_w = 18 \text{ g.mol}^{-1}$), o que pode ter influenciado para o menor percentual de massa adsorvida. Esse resultado sugere que as membranas possam ser hidrofílicas, porém é necessário ser comprovado pelo teste de ângulo de contato, que será realizado na próxima etapa do trabalho.

Determinação da porosidade

As análises de densidade foram realizadas para posterior cálculo da porosidade. As membranas PU/PSO com e sem adição de Irgacure não apresentaram diferença significativa nos valores, como pode ser observado na Tabela 3. A adição do fotoiniciador Irgacure parece não ter influenciado a formação de poros na estrutura da membrana, já que os valores de porosidade são muito próximos.

Morfologia das membranas

O processo de obtenção de membranas PU/PSO através do método de inversão de fases apresentou uma fase porosa em sua seção transversal para ambas as membranas como observado na Figura 1, com poros na ordem de 5 a 7 μm . A adição do fotoiniciador Irgacure contribuiu para a homogeneização da estrutura porosa (Figura 1a) e para o aumento das paredes dos poros, o que influencia diretamente as propriedades de transporte da membrana.

Fluxo de água pura

Os testes de fluxo de água pura foram realizados à pressão de 1 bar e o seu valor calculado usando a Equação 4. O fluxo tende a cair em função da compactação sofrida pela membrana devido à pressão aplicada até atingir um fluxo constante^[15], conforme mostrado na Figura 2. Observou-se que a membrana tratada com o fotoiniciador apresentou fluxo constante em menor tempo, apresentando também, maior estabilidade nos valores de fluxo obtidos. Isso pode ser explicado em função do efeito da adição do Irgacure seguida do

Tabela 2. Massa adsorvida de água e n-octanol em função do tempo.

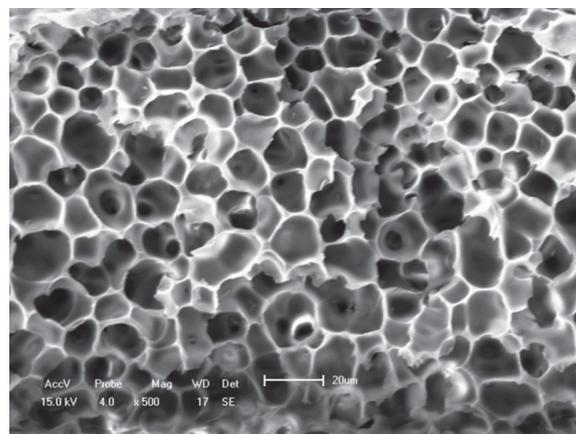
Membrana	Massa adsorvida n-octanol (%)	Massa adsorvida água (%)
PU/PSO/Irgacure	32	59
PU/PSO	33	62

Tabela 3. Parâmetros de caracterização das membranas.

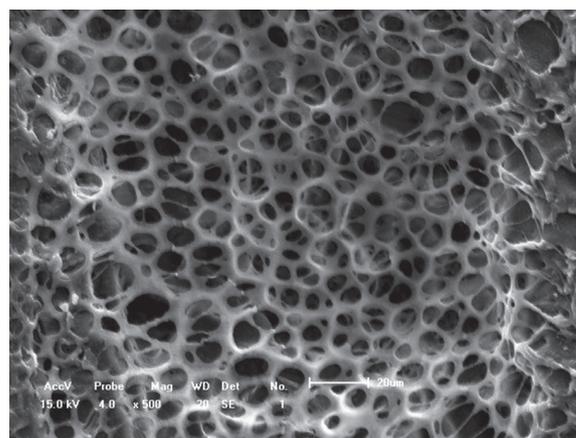
Membrana	Densidade (g.cm^{-3})	Porosidade n-octanol (%)	Espessura (μm)	Fluxo* ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
PU/PSO/Irgacure	1,133	35,6	214	384
PU/PSO	1,118	35,4	236	1902

*Fluxo medido após 120 minutos de teste.

tratamento realizado com a luz UV, e o efeito do tratamento térmico que segundo a literatura^[16], pode melhorar a organização estrutural do sistema assimétrico das membranas. Os fluxos de água medidos após 120 minutos de teste demonstraram variação significativa entre as membranas com e sem adição do fotoiniciador como observado na Tabela 3.



(a)



(b)

Figura 1. Micrografias da seção transversal das membranas: a) PU/PSO/Irgacure (500X); e b) PU/PSO (500X).

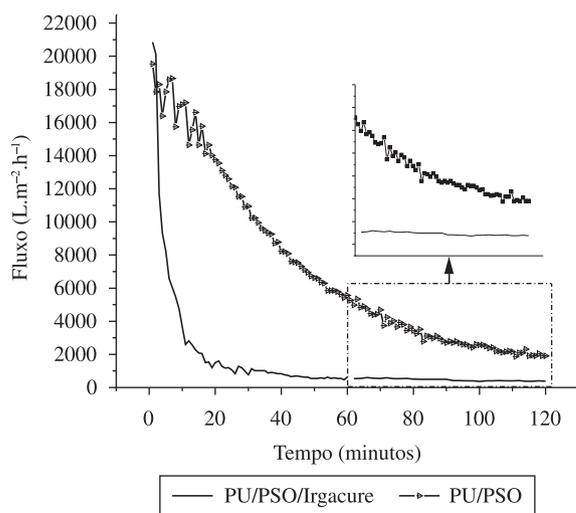


Figura 2. Comportamento do fluxo de água pura em função tempo.

Conclusões

As membranas PU/PSO preparadas pelo método de inversão de fases com e sem adição do fotoiniciador Irgacure apresentaram diferenças em alguns dos testes realizados neste estudo. Para os testes de resistência química e fluxo permeado de água, a membrana PU/PSO/Irgacure apresentou menor perda de massa e maior estabilidade nos valores de fluxo, respectivamente. Os valores encontrados de adsorção de água foram muito próximos para ambas as membranas, bem como os valores de porosidade. Porém o valor de adsorção de água foi superior ao calculado quando usado n-octanol, o que pode ser influenciado pelo tamanho da molécula, a qual é acomodada nos poros das membranas. A secção transversal da membrana apresentou poros de 5 a 7 µm e adição do fotoiniciador resultou em uma morfologia mais homogênea com aumento da parede dos poros.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul, ao CNPQ, a CAPES e a Hidrofiltros do Brasil pelo apoio.

Referências Bibliográficas

- Young, T. H.; Huang, J. H. & Chuang, W. Y. - Eur. Polym. J., **38**, p.63 (2002).
- Scott K. - “*Handbook of industrial membranes*”, Elsevier Advanced Technology, Oxford, USA (1995).
- Rahimpour, A.; Madaeni, S. S.; Amirinejad, M.; Mansourpanah, Y. & Zereski, S. - J. Membr. Sci., **330**, p.189 (2009).
- Barzin, J. & Sadatnia, B. - J. Membr. Sci., **325**, p.92 (2008).
- Carvalho, R. B.; Borges, C. P. & Nóbrega, R. - Polímeros, **11**, p.65 (2001).
- Zhifeng, F.; Wang, Z.; Sun, N.; Wang, J. & Wang, S. - J. Membr. Sci., **320**, p.363 (2008).
- Malaisamy, R. - J. Colloid Interf. Sci., **254**, p.129 (2002).
- Stropnik, C.; Kaiser V. - *Desalination*, **145**, p.1 (2002).
- Habert, A. C.; Borges, C. P. & Nobrega, R. - “*Processos de separação com membranas*”, E-papers, Rio de Janeiro (2006).
- Zeni, M.; Bellobono, I. R.; Muffato, F.; Polissi, A. & Selli, E. - J. Membr. Sci., **36**, p.277 (1988).
- Chakrabarty, B.; Ghoshal, A. K. & Purkait, M. K. - J. Membr. Sci., **309**, p.209 (2008).
- American Society for Testing and Materials - “*ASTM D792-08, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*”, American Standart Methods (2008).
- Wang, X.; Zhang, L.; Sun, D. A. Q. & Chen, H. - *Desalination*, **236**, p.170 (2009).
- Chakrabarty, B.; Ghoshal, A. K. & Purkait, M. K. - J. Membr. Sci., **315**, p.36 (2008).
- Brandrup, J. & Immergut, E. H. - “*Polymer Handbook*”, Jhon Wiley and Sons, New York, USA (1989).
- Mulder, M. - “*Basic principles of membrane technology*”, 2. ed., Dordrecht, NL, Kluwer Academic Publishers, USA (1996).

Enviado: 30/10/09

Reenviado: 01/09/10

Aceito: 05/12/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000045