

PROGRAMAS PIC/PIBIC/PIBITI/PIBIC-AF

**Título do Projeto: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI(ÉTER SULFONA) MODIFICADAS COM ÓXIDO DE GRAFENO E OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO**

**Tema: Materiais funcionais para aplicação na área de tecnologia de membranas de separação de gases e líquidos.**

**Resumo:**

Dentre as tecnologias de filtração e separação disponíveis, as membranas são filtros avançados que apresentam desempenho superior aos filtros convencionais, devido principalmente ao tamanho da área superficial e dos poros. Desta forma, neste trabalho serão diferentes condições experimentais utilizadas no processo de eletrofiação para a obtenção de membranas de poli(éter sulfona). Para a eletrofiação serão analisados diversos parâmetros, como o uso de diferentes solventes, a N,N-dimetilformamida (DMF) e o dimetilsufóxido (DMSO). Serão avaliadas diferentes condições do processo de eletrofiação, como o potencial elétrico aplicado (kV), a vazão (mL/h) e a distância de trabalho (cm). Será avaliado também o uso de diferentes frações mássicas de óxido de grafeno (OG), variando até 0,5 % em massa. Ao final as membranas preparadas utilizando-se diferentes condições experimentais serão comparadas. Serão avaliadas as características morfológicas, incluindo medidas de ângulo de contato, porosidade aparente e ensaios de tração (propriedades mecânicas).

**Palavras-chave:** poli(éter sulfona), PES, óxido de grafeno, membrana, eletrofiação

**Área/sub-área:** Engenharia de Materiais e Metalúrgica/Polímeros, Aplicações

## 1. Introdução

A presença de contaminantes em água potável e efluentes ainda é um fator preocupante para a sociedade mundial, apesar do aparente aumento de esforços neste setor nos últimos anos. O relatório da Organização Mundial da Saúde de 2000 afirmava que 1,1 bilhão de pessoas ainda não possuíam acesso à água potável de qualidade [1]. Devido ao investimento em tecnologias de tratamento de água, porém, este número foi reduzido para 844 milhões de pessoas no relatório de 2015 [2]. Isso indica que, apesar da melhora expressiva, ainda há um longo caminho a percorrer, e o desenvolvimento de novas tecnologias e melhoria de desempenho daquelas já existentes é necessário.

Desta forma, dentre os sistemas de tratamento disponíveis, processos de filtração são largamente utilizados para remover contaminantes em meios líquidos e gasosos, tanto em ambientes domésticos quanto industriais [3,4]. As tecnologias de filtração disponíveis para o tratamento de águas são filtros convencionais e membranas. Filtros convencionais são tecidos ou fibras envoltas em forma cilíndrica, formando cartuchos, e geralmente são usados para remoção de partículas. Membranas, por outro lado, podem ser definidas como filtros avançados que apresentam estrutura com dimensões de área muito maior que sua espessura, através da qual transferência de massa pode ocorrer devido a uma variedade de forças motrizes [3,5].

Atualmente, sistemas de separação baseados em membranas são usados para obter água potável a partir de efluentes contaminados, ou então para reduzir a carga de poluentes de rejeitos industriais antes de o descarte ser realizado. O uso de membranas no tratamento de água e efluentes apresenta muitas vantagens em relação aos sistemas tradicionais, como por exemplo: menor uso de agentes químicos, formação de barreira absoluta contra agentes biológicos, menor custo operacional e desempenho mais consistente [6].

De forma geral, membranas são barreiras que permitem a separação de materiais dependendo das propriedades físicas e químicas destes [3]. Tais barreiras podem ser homogêneas, ou seja, completamente uniformes em composição e estrutura, ou heterogêneas química ou fisicamente, por exemplo, apresentando poros de dimensões finitas ou consistindo de uma estrutura em camadas [5,7].

As membranas podem ser orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas), porém todas apresentam alguns requisitos necessários para uma alta eficiência [7]:

- Alta resistência mecânica para suportar a estrutura física: em geral é diretamente proporcional à espessura da membrana.
- Alto fluxo de permeado: permeabilidade aumenta com o aumento da densidade de poros.
- Alta seletividade para as substâncias desejadas: geralmente relacionada com propriedades da membrana, tais como poros pequenos e alta resistência hidráulica ou baixa permeabilidade.

Desta forma, uma boa membrana deve ter alta porosidade com uma distribuição de tamanho de poros estreita. De acordo com a porosidade, as membranas são

classificadas em densas e porosas. As membranas densas promovem a separação por meio da interação físico-química entre os componentes permeados e o material da membrana, enquanto as membranas porosas agem separando os materiais por exclusão de tamanho, dependendo do tamanho do material dissolvido ou suspenso em relação ao tamanho do poro da membrana [7,8].

Diversas técnicas podem ser utilizadas na obtenção de uma membrana, como, por exemplo, sinterização, estiramento, gravação, e *template-leaching* [6]. Uma das principais técnicas será estudada neste projeto, a técnica de eletrofiação [9].

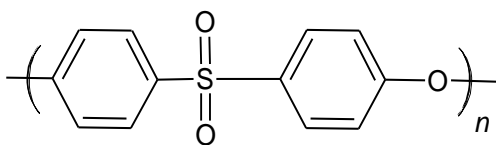
Dentre todas as técnicas, a eletrofiação tem se destacado por conta de sua simplicidade, confiabilidade e grande capacidade de controle sobre a morfologia da membrana obtida [10] e, além disso, é uma das únicas capazes de produzir nanofibras contínuas em larga escala utilizando diversos polímeros [11]. Em comparação com a técnica de inversão de fase, a eletrofiação permite a obtenção de membranas com distribuição de tamanho de poros mais uniforme, alta interconectividade dos poros e porosidade muito maior, características que justificam a atenção que esta técnica tem recebido recentemente [10].

Diversos parâmetros influenciam as características finais da membrana eletrofiada, e estes podem ser divididos em três categorias: propriedades da solução polimérica, como viscosidade, volatilidade do solvente e tensão superficial; variáveis relacionadas à construção do sistema e da seringa, como potencial elétrico na ponta da agulha, pressão hidrostática na agulha e sua distância do coletor metálico (distância de trabalho); e parâmetros do ambiente no qual a eletrofiação está sendo feita, como temperatura, umidade, e velocidade do ar na câmara de eletrofiação [12].

### **1.1 Membranas de poli(éter sulfona) (PES)**

A nomenclatura “polisulfona” descreve todos os polímeros que carregam grupos sulfona ( $R-S(=O)_2-R'$ ) como unidade de repetição e, portanto, pode ser usada para definir uma gama de polímeros de cadeia alifática e aromática. Polisulfonas de cadeia aromática apresentam estabilidade e propriedades físicas muito superiores às polisulfonas alifáticas e, portanto, são as mais aplicadas comercialmente, tendo como expoentes deste grupo a poli(éter sulfona) (PES) e a polisulfona (PSF) [13].

A poli(éter sulfona) (PES) é considerada um dos materiais poliméricos mais importantes para aplicações em membranas, sendo um dos mais utilizados comercialmente para a preparação de membranas assimétricas com diferentes tamanhos de poros e superfícies [14,15]. Tal polímero apresenta transparência, propriedades amorfas com alta temperatura de transição vítrea ( $\sim 225^\circ\text{C}$ ), além de alta resistência mecânica, térmica e química [15], características importantes para a aplicação em filtração. A estrutura da poli(éter sulfona) é mostrada na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura química da poli(éter sulfona) [15].

## 2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a obtenção e caracterização de membranas de poli(éter sulfona) modificadas com óxido de grafeno para utilização em filtração.

Os objetivos específicos foram:

- Estudar os efeitos dos parâmetros de eletrofição, o que inclui o potencial elétrico aplicado, vazão, distância de trabalho e do solvente (N,N-dimetilformamida, DMF; dimetilsulfóxido, DMSO);
- Estudar o efeito da adição de diferentes frações mássicas de óxido de grafeno (OG), a até 0,5 % em massa;
- Fazer a comparação entre os diferentes tipos de membrana obtidas, sem e com a adição d OG;
- Avaliar e caracterizar a influência de variáveis do processo de preparação nas propriedades finais das membranas, o que inclui morfologia, diâmetro médio das fibras e medidas de ângulo de contato.

## 3. Metodologia

### 3.1.Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho serão: poli(éter sulfona), VERADEL 3000P, massa molar média 63.000 g/mol, da Solvay, dimetilsulfóxido (DMSO) da Sigma-Aldrich, 99,9%, dimetilformamida (DMF) da Sigma-Aldrich, 99,8%, 1-metil-2-pirrolidona (NMP) da Synth, 99,5%, etanol absoluto da CRQ, 99,9%, hexano da Alphatec, 99,5%. O OG está disponível no grupo de pesquisa do Prof. Everaldo C. Venancio [16,17]

### 3.2.Eletrofição

Serão utilizados dois sistemas distintos de polímero/solvente para a realização da eletrofição das membranas de PES. Além disso, as condições de preparo serão variadas dentro de cada sistema com o objetivo de observar como estas influenciam a morfologia da membrana obtida, e verificar qual seria a condição ótima para o preparo de uma membrana mais espessa para futuros testes de fluxo e resistência mecânica. Os dois sistemas são:

- 1) Sistema PES/DMSO;
- 2) Sistema PES/DMF.

A concentração de PES nos sistemas PES/DMSO e PES/DMF deverá ser variado entre 10 e 20 % em massa. O potencial elétrico aplicado deverá variar de 12 a 25 kV DC. A vazão deverá variar entre 0,5 e 1,0 mL/h.

A fração mássica de OG verá variar até 0,5 % em massa em relação à PES. O OG utilizado foi obtido por meio do uso do método de Hummers modificado, de acordo com procedimento utilizado pelo grupo de pesquisa do Prof. Everaldo C. Venancio [16,17].

### **3.3.Caracterização**

#### **3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

O polímero de partida e as membranas preparadas serão caracterizados por análise de infravermelho, sendo que estas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR Spectrometer PerkinElmer – Spectrum Two) em modo ATR com acumulações de 16 varreduras. As amostras serão analisadas no intervalo de número de onda de 700 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.3.2. Microscopia óptica**

As membranas preparadas por eletrofiliação serão caracterizadas por meio de microscopia óptica, utilizando microscópio Olympus BX51M, com objetiva de 20 vezes de aumento e ocular de 10 vezes de aumento (totalizando 200 vezes).

#### **3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As membranas serão analisadas em microscopia eletrônica de varredura no equipamento Jeol JCM-6000, modo SEI e tensão de 5 kV, e no equipamento FEI Quanta 250, modo SEI e tensão de 10 kV (com recobrimento em ouro feito no *Sputtering* Leica EM ACE 200). Para as membranas selecionadas, as micrografias serão feitas da seção transversal e, para tal, as membranas serão fraturadas após imersão em álcool isopropílico, seguido por  $\text{N}_2$  líquido.

#### **3.3.4. Ângulo de contato**

O caráter hidrofílico e hidrofóbico das membranas será avaliado pela análise de ângulo de contato, utilizando o equipamento SEO Phoenix e o *software* Surfaceware9 para os cálculos. Serão analisadas três amostras de cada membrana, e cada amostra terá o ângulo de contato medido em pelo menos quatro e no máximo sete pontos diferentes, totalizando um mínimo de 12 medidas por membrana.

## **4. Cronograma de Execução do Projeto**

O cronograma de execução do projeto está apresentado na Tabela 1.

A etapa inicial envolverá a realização de reuniões para a discussão do planejamento dos experimentos de eletrofiação, bem como a realização de revisão bibliográfica referente ao tema do projeto. A revisão bibliográfica será realizada por meio do uso do Portal de Periódicos da Capes e das bases de dados disponíveis. Nesta etapa deverá ser elaborado um relatório parcial das atividades realizadas no projeto.

A segunda etapa envolverá a realização dos processos de eletrofiação, primeiro do sistema PES/DSO e depois do sistema PES/DMF. As membranas obtidas serão caracterizadas por meio do uso de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

A terceira etapa do projeto envolverá a adição de OG à PES em frações mássicas de 0,25 e 0,5 % em massa em ralação à PES. As membranas obtidas serão caracterizadas por meio do uso de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 1. Cronograma de execução do projeto.

Atividade	Mês					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12
Revisão Bibliográfica	X	X	X	X	X	X
Reunião – planejamento da eletrofiação da PES	X					
Eletrofiação da PES/DMSO e PES/DMF		X	X			
Redação de relatório de atividades parcial			X			
Caracterização das membranas de PES/DMSO e PES/DMF (microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura)		X	X			
Eletrofiação da PES/DMSO e PES/DMF na presença de OG			X	X		
Caracterização das membranas de PES/DMSO e PES/DMF contendo OG (microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura)				X	X	
Medidas de ângulo de contato em amostras selecionadas					X	
Redação do relatório final						X

A terceira etapa do projeto envolverá a adição de OG à PES em frações mássicas de 0,25 e 0,5 % em massa em ralação à PES. As membranas obtidas serão caracterizadas por meio do uso de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Nas amostras selecionadas na segunda e na terceira etapa, serão realizadas medidas de ângulo de contato para a verificação do efeito da adição de Og às membrnas de PES.

Na etapa final do projeto será redigido o relatório final das atividades realizadas no projeto.

## 5. Referências Bibliográficas

- [1] WHO/UNICEF **Global Water Supply and Sanitation Assessment Report**. Geneva: 2000.
- [2] WHO/UNICEF **Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines**. Geneva: 2017.
- [3] Radcliffe-Oatley, D. Filtration of drinking water. In: PJ Brown, CL Cox (Ed.); **Fibrous Filter Media**. Duxford: Elsevier, 2017, p. 245–274.
- [4] Fang, J.; Wang, X.; et al. **Nanofibers - production, properties and functional applications**. Rijeka: InTech, 2011.
- [5] Koros, W.J.; Ma, Y.H.; et al. Terminology for membranes and membrane processes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 7, p. 1479–1489, 1996.
- [6] Wang, L.K.; Hung, Y.-T.; et al. **Advanced Physicochemical Treatment Processes**. Totowa, New Jersey: Humana Press, 2006.
- [7] Chen, J.P., Mou, H., et al. Membrane Filtration. In: LK Wang, Y-T Hung, et al. (Ed.); **Advanced Physicochemical Treatment Processes**. Totowa, NJ: Humana Press, 2006, p. 203–259.
- [8] Baker, R.W. **Membrane technology and applications**. Menlo Park: John Wiley & Sons, 2004.
- [9] Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma, Z.; **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. World Scientific, Singapore, 2005.
- [10] Ahmed, F.E.; Lalia, B.S.; et al. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15–30, 2015.
- [11] Mussa Farkhani, S.; Valizadeh, A. Electrospinning and electrospun nanofibres. **IET Nanobiotechnology**, v. 8, n. 2, p. 83–92, 2014.
- [12] Huang, Z.-M.; Zhang, Y.-Z.; et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.]
- [13] Ida, S. PES (Poly(ether sulfone)), Polysulfone. In: **Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 1–8.
- [14] Ghiggi, F.F.; Pollo, L.D.; et al. Preparation and characterization of polyethersulfone/N-phthaloyl-chitosan ultrafiltration membrane with antifouling property. **European Polymer Journal**, v. 92, p. 61–70, 2017.
- [15] Ahmad, A.L.; Abdulkarim, A.A.; et al. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 223, p. 246–267, 2013.

[16] Lemos, H.G., Raggio, R.A., Conceição, A.C.S., Venancio, E.C., et al. Assessment of mixed matrix membranes (MMMs) incorporated with graphene oxide (GO) for co-treatment of wastewater and landfill leachate (LFL) in a membrane bioreactor (MBR). **Chemical Engineering Journal**, v. 425, p. 131772, 2021

[17] Lemos, H.G., Barba; D., Selopal, G.S., et al. Water-dispersible polyaniline/graphene oxide counter electrodes for dye-sensitized solar cells: influence of synthesis route on the device performance. **Solar Energy**, v. 207, p. 1202-1213, 2020.