

Híbridos de Poli(Óxido de Etileno-*B*-Amida-6) e ZrO_2 Sol-Gel: Preparação, Caracterização e Aplicação em Processos de Separação por Membranas

Rita A. Zoppi e Claudia G. A. Soares
Instituto de Ciências Biológicas e Química, PUC

Resumo: Híbridos constituídos de poli(óxido de etileno-*b*-amida-6), PEBAX, e óxido de zircônio foram preparados a partir da hidrólise e condensação do tetraisopropóxido de zircônio em solução contendo o polímero orgânico dissolvido. Estes foram caracterizados por termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação da fase inorgânica parece promover a degradação do polímero orgânico. Membranas compostas constituídas de um suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, e uma camada filtrante de PEBAX/ ZrO_2 foram preparadas e caracterizadas por microscopia eletrônica. Foram realizados ensaios de permeação de água e de soluções aquosas contendo poli(etileno glicol) de diferentes massas molares. Para determinar a rejeição de fosfato, foram realizados ensaios de permeação de uma solução aquosa de KH_2PO_4 . Independente da composição da camada filtrante, foram obtidos valores de rejeição de fosfato da ordem de 80%.

Palavras-chave: *Híbridos, processo sol-gel, membranas, ZrO_2 sol-gel.*

Hybrids of Poly(Ethylene Oxide-*B*-Amide-6) and ZrO_2 Sol-Gel: Preparation, Characterization and Application in Membrane Separation Processes

Abstract: Hybrid films based on poly(ethylene oxide-*b*-amide-6), PEBAX, and zirconium oxide were prepared by hydrolysis and condensation of zirconium tetraisopropoxide in a 3wt% PEBAX/*n*-butanol solution. Films were characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and electron microscopy. The results showed that the incorporation of the inorganic phase promoted the organic polymer degradation. Composite membranes constituted by a porous support of poly(vinylidene fluoride), PVDF, covered with a PEBAX/ ZrO_2 filter layer were prepared and characterized by electron microscopy. Tests including the permeation of water and aqueous solutions of poly(ethylene glycol) with different molecular weight were performed. Phosphate retention was also determined by permeation tests of a KH_2PO_4 aqueous solution. Regardless of the filter layer composition, phosphate retention was near to 80%.

Keywords: *Hybrids, sol-gel process, membranes, ZrO_2 sol-gel.*

Introdução

A incorporação de materiais inorgânicos em polímeros orgânicos para melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica é uma prática bastante comum. Sílica, alumina e outros tipos de cargas minerais são adicionadas à matriz polimérica em grandes quantidades para obter materiais mais rígidos e em muitos casos, também por razões econômicas.

Entretanto, nem sempre o objetivo principal desta prática é melhorar as propriedades mecânicas. O tamanho relativamente grande das partículas constituintes das cargas minerais pode interferir também na opacidade, condutividade e permeabilidade de diferentes substâncias no material final.

Dentro deste contexto, a preparação de materiais híbridos organo-inorgânicos pelo processo sol-gel tem despertado grande interesse. O uso do processo sol-

Autor para correspondência: Rita Aparecida Zoppi, Instituto de Ciências Biológicas e Química, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, C.P. 1111, CEP: 13020-904, Campinas, SP. E-mail: rita@iqm.unicamp.br

gel permite crescer a fase inorgânica dentro de uma matriz polimérica orgânica, com uma dispersão da primeira mesmo a nível molecular. De uma maneira simplificada, a polimerização da fase inorgânica se dá através da hidrólise e condensação de alcóxidos inorgânicos no estado sol.

O processo sol-gel tem sido usado na preparação de membranas puramente inorgânicas e membranas híbridas organo-inorgânicas. No caso das puramente inorgânicas, a possibilidade de obtenção de membranas com uma estrutura e distribuição de tamanho de poros controlada, tem sido apontada como uma das grandes vantagens do processo sol-gel. A preparação e caracterização de membranas de sílica^[3-6], alumina^[7-8], óxido de zinco^[9] e óxido de titânio^[10], foram descritas. Usando-se alcóxidos de zircônio, a maioria dos trabalhos mais recentes encontrados na literatura trata da preparação de óxidos mistos tais como ZrO₂-SiO₂^[11-15], ZrO₂-TiO₂^[15], ZrO₂-WO₃^[16], ZrO₂-Al₂O₃^[17] e ZrO₂-Y₂O₃^[18-20].

No caso das membranas híbridas, o processo sol-gel tem sido usado, de um modo geral, de duas maneiras diferentes: 1) na síntese de polímeros organo-inorgânicos nos quais estão presentes ligações químicas do tipo Si-O e Si-C, e 2) no crescimento da fase inorgânica dentro de uma matriz polimérica orgânica. No primeiro caso, diferentes precursores do tipo organoalcóxidos são utilizados em conjunto com o tetraetoxissilano para obter membranas à base de sílica, entre eles, metiltrietoxissilano^[21-22], dietoxidimetilsilano^[23-24], 3-isocianopropiltrietoxissilano^[25] e fenilalcóxido^[26]. No segundo caso, a polimerização do precursor inorgânico normalmente se dá numa solução contendo o polímero orgânico dissolvido ou numa solução capaz de intumescer a matriz orgânica. Nestes casos, a remoção posterior da fase orgânica, pode levar a uma fina estrutura microporosa estável a altas temperaturas. É possível também combinar as propriedades de seletividade das fases orgânica e inorgânica. Além disso, a introdução de pequenas quantidades do componente inorgânico pode inibir consideravelmente um inchamento excessivo da membrana pelos permeantes, aumentando a seletividade. Alguns exemplos de membranas híbridas preparadas dessa forma são as constituídas de NAFION[®]^[27] ou borracha de sílica^[28] e sílica obtida a partir do tetraetoxissilano, e NAFION[®]^[29] ou acetato de celulose^[30-31] e óxido de zircônio obtido a partir de alcóxidos de zircônio.

O objetivo deste trabalho foi preparar membranas híbridas constituídas de um copolímero de amida-6 e óxido de etileno (PEBAX), e óxido de zircônio. O PEBAX é um elastômero e sua combinação com sílica sol-gel resultou em filmes com uma grande diversidade de propriedades mecânicas^[32]. Ele é disponível comercialmente com diferentes graus de hidrofobicidade. Os mais hidrofílicos têm sido usados na preparação de membranas para nano- e ultrafiltração^[33] e para separação de gases^[34].

No caso da separação de misturas no estado líquido, uma membrana contendo o óxido de zircônio, o qual é anfótero, possibilitaria a separação de diferentes íons, como nos processos de separação por troca iônica ou evaporação, normalmente usados no tratamento de dejetos e efluentes industriais. Além disso, tais membranas podem encontrar aplicação nos processos de ultrafiltração e nanofiltração, normalmente empregados na indústria de alimentos, ou seja, para concentração de leite, clarificação de sucos e vinhos, etc., em processos de recuperação em geral, ou seja, recuperação de poli(álcool vinílico) em indústrias têxteis, e no tratamento de águas residuais, tal como em indústrias de tintas.

Experimental

Características dos materiais utilizados

O copolímero com poliamida-6 e poli(óxido de etileno) foi fornecido pela Elf Acquitaine e é denominado PEBAX MX1657. A composição química do PEBAX foi confirmada através de análise elementar realizada em um analisador Perkin Elmer CHN 2400. O copolímero contém 50% em massa de blocos de poliamida-6 e 50% em massa de blocos de poli(óxido de etileno).

Preparação de filmes híbridos de PEBAX/ZrOP

Diferentes volumes de tetraisopropóxido de zircônio, ZrOP, (Fluka), foram adicionados a uma solução de n-butanol/PEBAX 3% (massa/massa) mantida sob agitação, a 60°C. Diferentes quantidades de HCl 0,15mol/L foram adicionadas à solução, sempre mantendo uma razão molar água/ZrOP de 2:1. Manteve-se a solução (cerca de 40g) sob agitação por 6,5h a 60°C e transferiu-se a mesma para placas de Petri de TEFLON[®] de 10cm de diâmetro, as quais foram mantidas fechadas por 16h para permitir que a

reação continuasse. As placas foram abertas e o solvente foi evaporado a 50°C. Os filmes obtidos foram secos sob vácuo a temperatura ambiente durante duas semanas antes da caracterização. Estes foram caracterizados por termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva (EDS).

Preparação de membranas compostas de PEBAX/ZrOP

A preparação inicial foi semelhante ao descrito anteriormente. Após o período de agitação (6,5h a 60°C), as soluções foram espalhadas em um suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF. Estes foram deixados em capela para evaporação do excesso de solvente. Foram depositadas 3 camadas de solução. As membranas foram posteriormente secas em estufa por 2h a 80°C para a evaporação do solvente. Desta forma foram obtidas membranas assimétricas compostas de uma fina camada filtrante constituída de PEBAX/ZrOP. Estas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva e ensaios de permeação de água, de soluções aquosas de poli(etileno glicol) de diferentes massas molares e de soluções aquosas de KH₂PO₄.

Caracterização dos filmes e das membranas obtidas

Calorimetria diferencial de varredura foi realizada através de um analisador térmico Netzsch DSC-200, sob fluxo de nitrogênio. Foi utilizado o seguinte programa de temperatura: resfriamento rápido de 25 a -100°C; aquecimento de -100 a 230°C a 10°C/min; isoterma a 230°C por 2 minutos; resfriamento com N₂ líquido de 230 a -100°C a 10°C/min; e aquecimento de -100 a 230°C a 10°C/min.

Análise termogravimétrica foi feita em um analisador térmico Du Pont 2000, na faixa de 25 a 950°C, a uma velocidade de 10°C/min, sob fluxo de argônio.

As amostras de PEBAX/ZrOP foram analisadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Nicolet 520 FT-IR, na região de 4000 a 400cm⁻¹. Os espectros foram obtidos de pastilhas de KBr (Spectrosol), em concentração de 1% do soluto, prensadas a aproximadamente 5x10⁸ Pa. O PEBAX puro foi analisado na forma de filme.

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro por "sputtering". Imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JSM-6340F.

Os filmes híbridos e as membranas foram analisados ainda por microscopia eletrônica de varredura acoplada à análise de espectrometria de energia dispersiva. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, fixadas em porta amostras e posteriormente recobertas com carbono. As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JS-T300 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva.

Ensaio de permeação de líquidos foram realizados usando-se como filtro as membranas compostas. Considerou-se a permeabilidade da membrana como sendo o fluxo de permeante através da mesma por unidade de área, por pressão e por tempo, a qual pode ser calculada pela equação 1^[35]:

$$p = J/(A.t.P) \quad (1)$$

onde:

p = permeabilidade;

t = tempo;

J = fluxo de efluente;

P = pressão;

A = área superficial da membrana.

Para determinar a permeabilidade foi utilizada uma célula de permeabilidade com diâmetro de 65mm e altura de 150mm, que foi preenchida com água destilada. A pressão de trabalho em todas as determinações foi de 5Kgf/cm² e a velocidade de agitação de 600 rpm. A rejeição de solutos foi também determinada. Rejeição é definida como sendo a quantidade em porcentagem de determinado material que a membrana consegue reter e foi calculada usando-se a equação 2:

$$R = \{1 - (C_p/C_r)\} \times 100\% \quad (2)$$

onde:

R = Rejeição;

C_p = concentração da solução permeada;

C_r = concentração da solução retida.

Para as determinações da rejeição, utilizou-se uma solução aquosa de fosfato de potássio, KH₂PO₄ (2,5mg/L). Colocou-se 200mL da solução de fosfato na célula de permeabilidade e, após decorrido o tempo de 2,5 minutos, foram obtidos determinados volumes de permeado. Estas membranas foram então submetidas a um ciclo de regeneração que consistiu da imersão das

mesmas em solução aquosa de NaOH 10⁻²mol/L por 10-15 minutos, seguida da imersão em solução aquosa de HNO₃ 10⁻³mol/L por mais 10-15 minutos. Ensaios de permeabilidade de água e da solução de fosfato 2,5mg/L foram realizados novamente. Amostras das fases permeada e retida foram tomadas e dosadas por espectrofotometria, utilizando-se o método do azul de molibdênio. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro ultravioleta-visível HP8453. Foram tomadas alíquotas (10mL) da fase permeada e da retida, e colocou-se 0,05mL de fenolftaleína. Adicionou-se 0,4mL de molibdato de amônio (25g de sal em 1L de solução aquosa de ácido sulfúrico 5mol/L) e 0,05mL de cloreto estano (2,5g de sal em 100 mL de glicerol). A absorbância foi medida a 690nm. A concentração de fosfato nas soluções permeada e retida foi determinada por comparação com uma curva de calibração. Água destilada foi usada como branco.

Para a determinação do corte das membranas, definido como sendo o mínimo valor de massa molar para o qual a rejeição da membrana é igual ou maior que 90%, utilizou-se uma solução contendo 0,1% de nitrato de sódio, 0,02% de azida sódica e 0,1% em massa de cada

poli(etileno glicol) (PEG) 600, 1500, 4000, 8000, 10000, 40000 (valor nominal da massa molar correspondente em g/mol). Colocou-se 300mL da solução contendo PEG na célula de permeabilidade e, após a permeação de 30mL, recolheram-se amostras da fase permeada e da fase retida. As amostras da fase retida e permeada foram injetadas num cromatógrafo de permeação em gel Knauer HPLC Pump 64, em alíquotas de 30μL, utilizando-se uma coluna Ultrahydrogel™ 250 de polimetacrilato (7,8 x 300 mm). A rejeição para os diferentes PEGs foi calculada usando-se a equação 2. Nestes casos, Cp e Cr foram obtidas considerando-se as intensidades dos picos nos cromatogramas.

Resultados e Discussão

Caracterização térmica dos filmes e membranas de PEBAX/ZrOP

A Figura 1 mostra as curvas de calorimetria diferencial de varredura referentes ao 1° e ao 2° aquecimento obtidas para os híbridos de PEBAX/ZrOP e para o PEBAX puro.

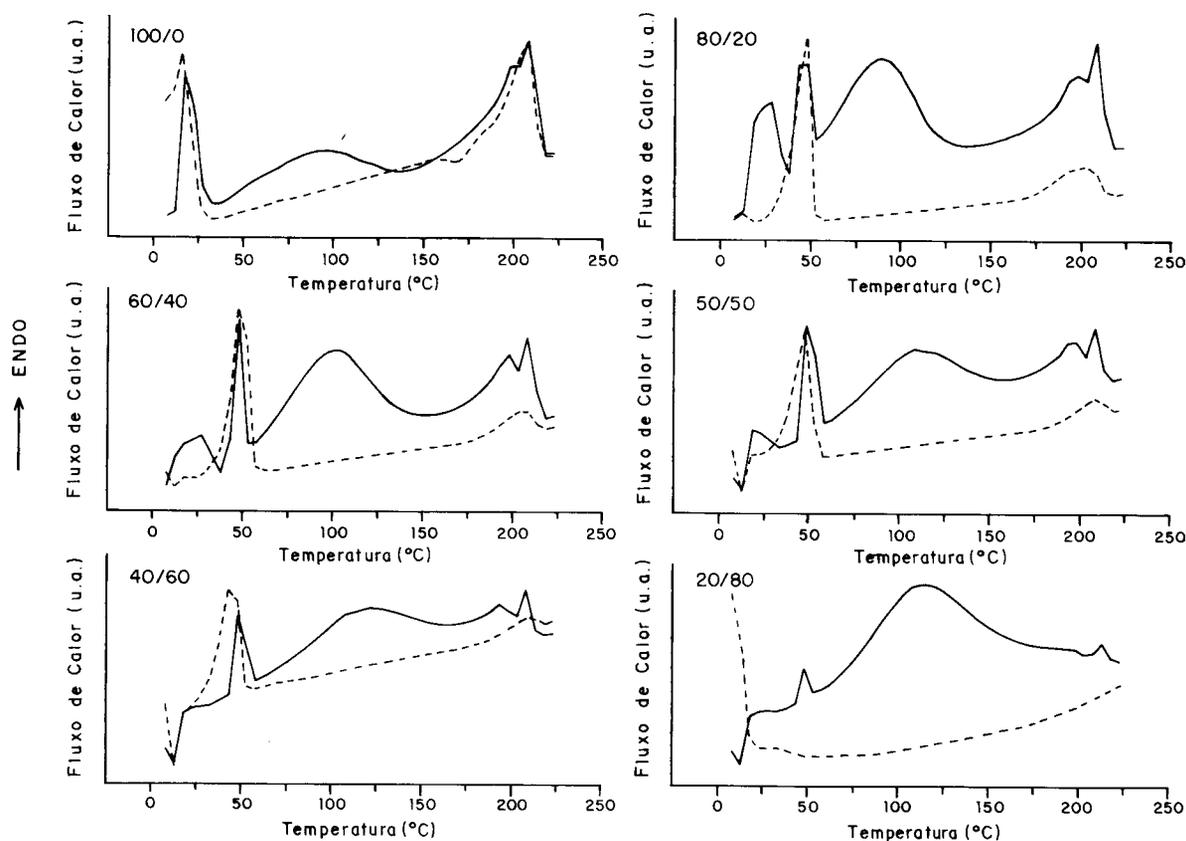


Figura 1. Calorimetria diferencial de varredura para híbridos de PEBAX/ZrOP de diferentes composições. Taxa de aquecimento = 10°C/min. Primeiro aquecimento (—) e segundo aquecimento (- - - -).

Observando-se as curvas referentes ao primeiro aquecimento, para todos os filmes analisados nota-se a presença de um pico endotérmico bastante alargado cujo máximo situa-se na região de 80 a 140°C. No segundo aquecimento, este pico deixa de aparecer. Este processo pode ser atribuído à vaporização de água e álcool contidos nos filmes. Mesmo após a secagem a vácuo, moléculas de butanol, água e mesmo isopropanol, que é um subproduto da reação sol-gel, podem ficar retidas no material final. Este pico poderia ainda ser atribuído à fusão de alguma fase cristalina presente na mistura resultante da preparação por solução, que não é formada quando cristalizada sob fusão. Contudo, o pico é bastante alargado e ocorre numa faixa de temperatura onde se observa perda de massa. Por exemplo, para o híbrido 20/80 a perda de massa em 100°C é aproximadamente 5%, então, a primeira hipótese parece ser a mais provável.

Para o PEBAx puro, tanto no primeiro como no segundo aquecimento, são nítidos dois processos endotérmicos, cujos máximos ocorrem em aproximadamente 20 e 200°C, respectivamente. Estes processos são atribuídos à fusão da fração cristalina dos blocos de poli(óxido de etileno) e poliamida-6, respectivamente.

Para os híbridos de PEBAx/ZrOP com composição 80/20, 60/40 e 50/50, no 1º aquecimento, além do processo endotérmico atribuído a fusão da fração cristalina dos blocos de poliamida-6, PA, e do pico próximo de 20°C, nota-se a presença de um outro pico endotérmico próximo de 50°C. Para as composições 40/60 e 20/80, são nítidos os processos endotérmicos que ocorrem próximos de 50°C e de 200°C.

No segundo aquecimento, para os híbridos com composição 80/20, 60/40, 50/50 e 40/60 são observa-

dos os processos endotérmicos próximos de 50°C e 200°C. Para a composição 20/80, nenhum processo térmico foi registrado.

As Tabelas 1 e 2 mostram a temperatura de fusão (T_f) e a variação de entalpia de fusão (ΔH_f) dos processos endotérmicos descritos anteriormente. Os processos observados na região de 20 a 50°C foram genericamente denominados T_f PEO e ΔH_f PEO, por ocorrerem próximos da região de fusão dos blocos de PEO, e aqueles processos que ocorrem na faixa de 190 a 210°C, foram denominados T_f PA e ΔH_f PA, por ocorrerem na região de fusão dos blocos de poliamida-6.

De acordo com as Tabelas 1 e 2, as temperaturas de fusão dos blocos de poliamida ficam praticamente invariáveis em torno de 205°C tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento. A temperatura de fusão dos blocos de poli(óxido de etileno) parece deslocar para valores mais altos com a incorporação do óxido de zircônio, provavelmente pelo fato do óxido comportar-se como um ácido de Lewis e portanto poder complexar com bases de Lewis do tipo (-CH₂CH₂-O-) do PEBAx, deslocando assim a temperatura de fusão.

A formação de complexos e o deslocamento da T_f têm sido observados em eletrólitos poliméricos de estado sólido constituídos de PEO e um sal do tipo LiClO₄, LiAsF₆, NH₄SCN, etc. Os diagramas de fases desses sistemas têm sido investigados com o objetivo de se modelar o comportamento da condutividade do eletrólito em função da temperatura^[36]. A 25°C, a maioria dos eletrólitos poliméricos à base de PEO contém mais de uma fase. Um sistema considerado simples é o PEO-LiCF₃SO₃, o qual contém uma fase cristalina de estequiometria 3,5:1 de polímero:sal e é denominada genericamente de complexo cristalino,

Tabela 1. Temperatura de fusão (T_f) e variação de entalpia de fusão (ΔH_f) de híbridos de PEBAx/ZrOP de diferentes composições no primeiro aquecimento.

PEBAx/ZrOP	T_f PEO (°C)	ΔH_f PEO (J/g)*	ΔH_f PEO (J/g)	T_f PA (°C)	ΔH_f PA (J/g)*	ΔH_f PA (J/g)
100/0	19	17,5	17,5	209	42,2	42,2
80/20	46	14,7	13,4	209	38,0	34,8
60/40	47	14,8	11,8	209	34,6	27,7
50/50	50	21,8	15,7	209	24,1	17,5
40/60	50	20,7	13,2	208	23,9	15,1
20/80	49	7,7	3,1	212	6,7	2,7

*Variação de entalpia de fusão corrigida. Nestes casos, considerou-se que todo o precursor reagiu formando ZrO₂.

Tabela 2. Temperatura de fusão (T_f) e variação de entalpia de fusão (ΔH_f) de híbridos de PEBAX/ZrOP de diferentes composições no segundo aquecimento.

PEBAX/ZrO P	T_f PEO (°C)	ΔH_f PEO (J/g)*	ΔH_f PEO (J/g)	T_f PA (°C)	ΔH_f PA (J/g)*	ΔH_f PA (J/g)
100/0	19	23,8	23,8	207	27,7	27,7
80/20	46	51,3	45,2	203	17,0	15,5
60/40	50	50,4	40,3	205	10,3	8,3
50/50	48	33,4	24,3	208	5,7	4,2
40/60	45	31,1	19,9	210	5,8	2,3
20/80	—	—	—	—	—	—

*Variação de entalpia de fusão corrigida. Nestes casos, considerou-se que todo o precursor reagiu formando ZrO₂.

uma fase amorfa constituída de polímero e sal, uma fase de polímero puro que é considerada em primeira aproximação como sendo cristalina, e uma fase constituída de sal puro. Em outros sistemas, mais de um complexo cristalino tem sido identificado. Por exemplo, em eletrólitos constituídos de PEO e LiAsF₆ constatou-se a existência de duas fases cristalinas com estequiometria 6:1 e 3:1 de polímero:sal, sendo o ponto de fusão da fase 6:1 próximo de 140°C, ou seja, em torno de 70°C mais alto que o observado para a fase cristalina do PEO puro^[36]. Acredita-se que um fenômeno semelhante possa estar ocorrendo no caso dos híbridos de PEBAX/ZrOP.

As variações de entalpia corrigidas para os blocos de poliamida diminuem no primeiro e segundo aquecimentos com o aumento da quantidade de ZrOP no híbrido. Isto ocorre devido à incorporação da fase inorgânica, a qual pode inibir a cristalização dos blocos de poliamida. Além disto, devido ao fato do óxido ter caráter ácido, sua incorporação pode promover a degradação destes blocos, quebrando-os em aminas e ácidos carboxílicos.

As variações de entalpia de fusão dos blocos de poli(óxido de etileno) não apresentam variações significativas no primeiro aquecimento, exceto para a composição 20/80, onde ΔH_f foi bem menor comparado às outras amostras. No segundo aquecimento as variações aumentam para as composições 80/20 e 60/40 e diminuem para as composições 50/50 e 40/60. Este aumento seguido de uma diminuição pode evidenciar que o material, no segundo aquecimento, está parcialmente degradado. Conforme será mostrado na análise termogravimétrica, as temperaturas onde são iniciados os estágios principais de perda de massa são menores (300 e 225°C, para as composições 80/20 e 60/40, respectivamente) que a do PEBAX (350°C). Como a fra-

ção amorfa degrada primeiro, observa-se então um aumento na variação de entalpia de fusão dos blocos de PEO no segundo aquecimento.

Para as composições 50/50, 40/60 e 20/80 as amostras devem ter sofrido degradação durante as isotermas (230°C por 2 minutos) na programação de temperatura usada nas análises de calorimetria diferencial de varredura. Esta hipótese parece ainda mais verdadeira para o híbrido 20/80 no segundo aquecimento, no qual não se observou qualquer processo endo ou exotérmico.

A Figura 2 mostra os termogramas obtidos para o PEBAX puro e para os híbridos de PEBAX/ZrOP. A Tabela 3 mostra a porcentagem de resíduo e a temperatura na qual iniciam os estágios principais de perda de massa para estas amostras. São mostradas também as porcentagens de óxido de zircônio presente nos híbridos as quais foram calculadas teoricamente considerando-se que todo o precursor reagiu formando o óxido.

A incorporação do óxido de zircônio parece promover a degradação do material. Os estágios princi-

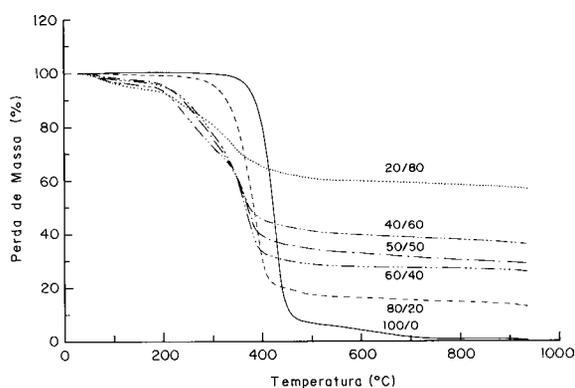


Figura 2. Análise termogravimétrica para híbridos de PEBAX/ZrOP com composição (—) 100/0, (---) 80/20, (- - - -) 60/40, (- . - . -) 50/50, (-) 40/60 e (.....) 20/80.

Tabela 3. Porcentagem de resíduo, temperatura onde iniciam os estágios principais de perda de massa (T_i) e porcentagem de ZrO_2 (calculada) para os híbridos de PEBAX/ZrOP de diferentes composições.

PEBAX/ZrOP	Resíduo (%)	T_i (°C)	Quantidade de ZrO_2 (%)
100/0	3,3	350	0,0
80/20	15,0	300	8,5
60/40	29,1	225	20,0
50/50	32,5	200	27,4
40/60	40,0	200	36,0
20/80	61,6	200	60,1

país de perda de massa ocorrem em temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de óxido de zircônio no híbrido. Para as composições 60/40 a 20/80, T_i é ligeiramente menor que a temperatura final e a temperatura da isoterma (230°C) usadas nas análises de calorimetria diferencial de varredura. Então, estes híbridos podem ter sido parcialmente degradados no 1º aquecimento e durante a isoterma, levando aos resultados observados na caracterização por calorimetria diferencial de varredura.

É interessante notar que, para as composições 60/40, 50/50, 40/60 e 20/80 a porcentagem de resíduo obtida da análise termogravimétrica é próxima dos valores de porcentagem de óxido estimados considerando-se que todo o precursor tenha reagido para formar o óxido.

Caracterização molecular das misturas

Na Figura 3 são mostrados os espectros de infravermelho do PEBAX puro e de híbridos de PEBAX/ZrOP com composição 80/20, 50/50 e 20/80. É mostrada a região de 2000 a 400 cm^{-1} , onde são melhor visualizadas as bandas próximas de 1100 cm^{-1} (referente ao estiramento dos grupos C-O-C do bloco de poli(óxido de etileno)) e 1540 cm^{-1} (referente à deformação dos grupos N-H e estiramento dos grupos C-N do bloco de poliamida-6)^[32]. Os espectros dos híbridos apresentam as mesmas bandas de absorção visualizadas para o PEBAX puro, porém, com o aumento do teor de ZrOP, as bandas de absorção que aparecem abaixo de 800 cm^{-1} tornam-se menos definidas. Isto pode ser atribuído à presença do ZrO_2 amorfo nos híbridos, o qual apresenta uma banda de absorção bastante larga na faixa de 800 a 200 cm^{-1} ^[37].

Os resultados da análise térmica indicaram a possibilidade de ocorrência de degradação do PEBAX

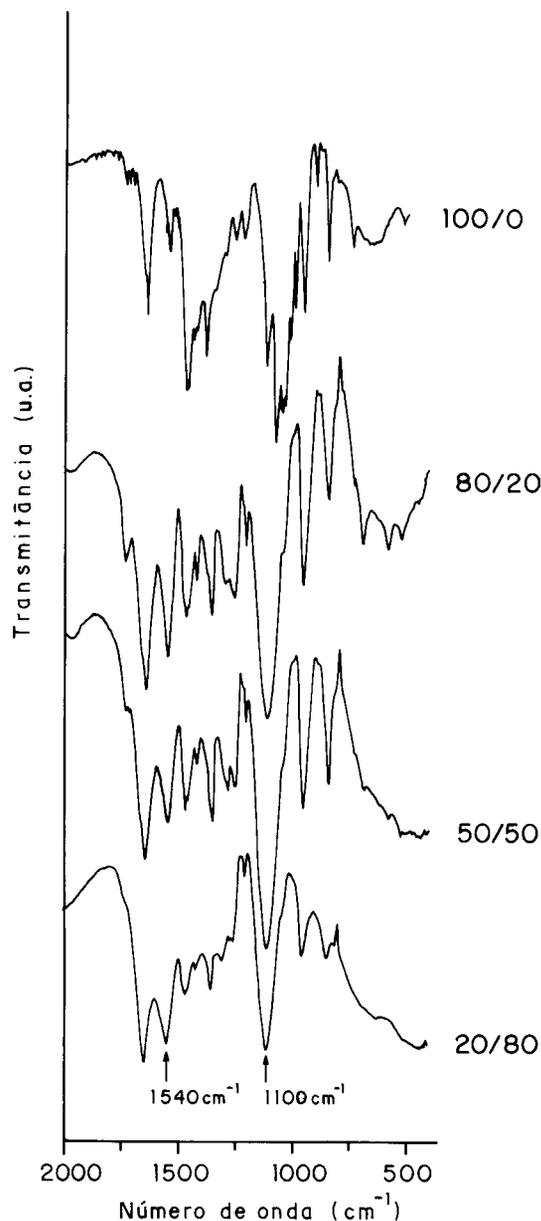


Figura 3. Espectros na região do infravermelho do PEBAX puro e de híbridos de PEBAX/ZrOP com composição 80/20, 50/50 e 20/80.

com a incorporação da fase inorgânica, que no caso apresenta caráter ácido. Uma maneira de se verificar a ocorrência de degradação é comparar as intensidades das bandas referentes à absorção dos grupos C-O-C com N-H e N-C. Tem sido mostrado que quando filmes de PEBAX são obtidos a partir de soluções ácidas (PEBAX em butanol contendo HCl de modo a obter pH = 1), os grupos amida hidrolisam formando ácido carboxílico e amina^[32].

Calculando-se a razão de intensidades das bandas em 1100 e em 1540 cm^{-1} , foram obtidos os seguintes valores: para o PEBAX = 0,9; para os híbridos 80/20,

50/50 e 20/80 têm-se 2,2 , 4,0 e 3,0 , respectivamente. Para o PEBAX puro obtido a partir da solução do polímero em butanol (neste caso, o pH da solução é igual a 7), nota-se que a razão de intensidades é próxima de 1. Este valor é coerente se for considerada a composição elementar do copolímero, que é constituído de aproximadamente 50% de blocos de poliamida-6 e 50% de blocos de poli(óxido de etileno)^[32]. Para os híbridos, os valores de razão de intensidades obtidos indicam que a banda em 1540cm⁻¹ torna-se menos intensa com a incorporação do óxido de zircônio. Similar ao relatado na literatura^[32], é possível que a fase orgânica tenha sofrido degradação devido ao caráter ácido do ZrO₂ incorporado, o qual promoveria a hidrólise dos grupos amida presentes no copolímero.

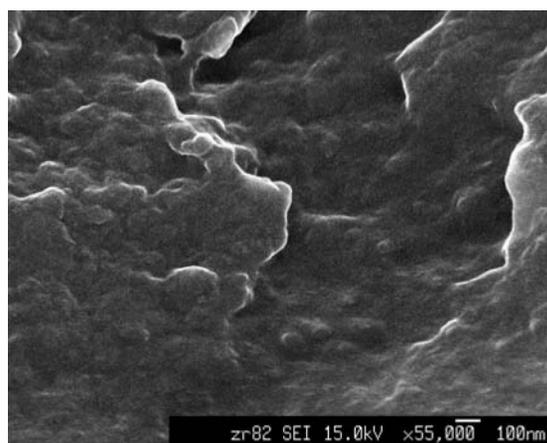
Caracterização morfológica das misturas

A Figura 4 mostra micrografias eletrônicas de varredura de emissão de campo da superfície de fra-

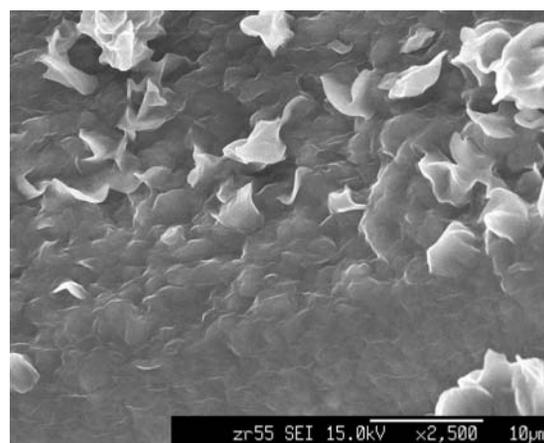
tura dos híbridos de PEBAX/ZrOP e do ZrO₂ puro. A morfologia do PEBAX puro é bastante lisa e homogênea. Com a incorporação da fase inorgânica a morfologia passa a ser mais rugosa mas não é muito nítida a ocorrência de separação de fases, por exemplo, do tipo matriz/domínios dispersos.

A morfologia dos híbridos com composição 20/80 é bem curiosa, semelhante a de membranas porosas obtidas por inversão de fases. O fato de uma separação de fases não estar claramente evidente, pode indicar a presença de algum tipo de interação entre a fase orgânica e a inorgânica. Se realmente ocorrem interações do tipo ácido de Lewis (óxido) com base de Lewis (grupos -CH₂-CH₂-O- no polímero), a separação de fases seria inibida e os materiais poderiam apresentar morfologias variadas e não típicas de sistemas multifásicos, como as observadas na Figura 4.

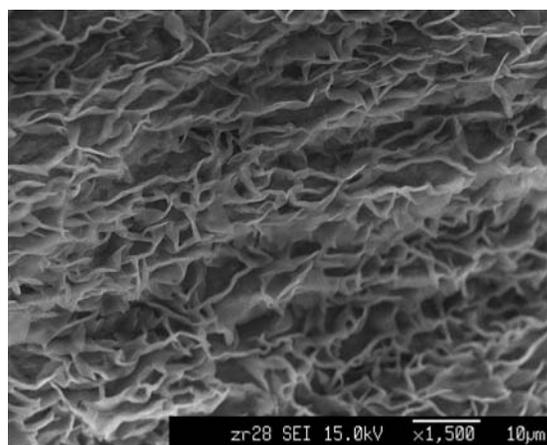
A análise por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo mostrou que a morfologia dos



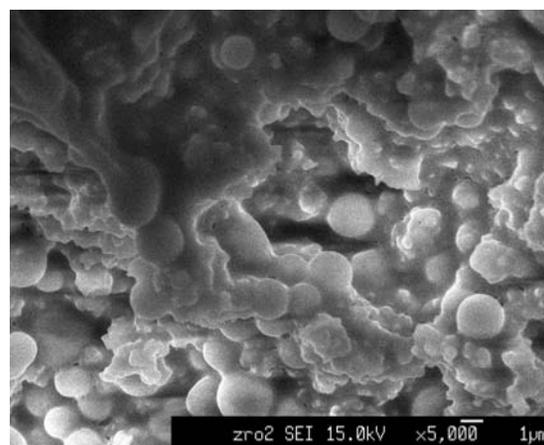
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo para PEBAX/ZrOP com composição (a) 80/20, (b) 50/50, (c) 20/80 e (d) 0/100.

filmes varia em função da composição do híbrido. Contudo, não ficou nítida a ocorrência de separação de fases. Os híbridos foram então analisados em um microscópio eletrônico de varredura que possui um espectrômetro de energia dispersiva, o qual permite realizar a análise elementar de diferentes regiões da amostra. Com EDS foi possível confirmar a presença de Zr nos filmes híbridos. Ao contrário do observado para híbridos de NAFION[®]/SiO₂ preparados a partir do inchamento da matriz orgânica no precursor da fase inorgânica^[38], para os híbridos de PEBAX/ZrOP, independente da composição, verificou-se que a fase inorgânica está muito bem distribuída na amostra. Aqui

não foi observado acúmulo preferencial de Zr em qualquer região do filme. Nos híbridos de NAFION[®]/SiO₂ a análise de EDS mostrou que a concentração de Si na superfície é maior que no interior do filme^[38].

Na Figura 5 são mostradas as micrografias da superfície e da superfície de fratura do suporte de PVDF, do suporte de PVDF coberto com PEBAX e coberto com PEBAX/ZrOP. Observa-se claramente a presença de poros na superfície do suporte de PVDF que aparentemente são fechados pela deposição da camada de PEBAX. Estes resultados concordam com os relatados na referência 39. Independente da composição da solução de PEBAX/ZrOP, a morfologia da superfície das

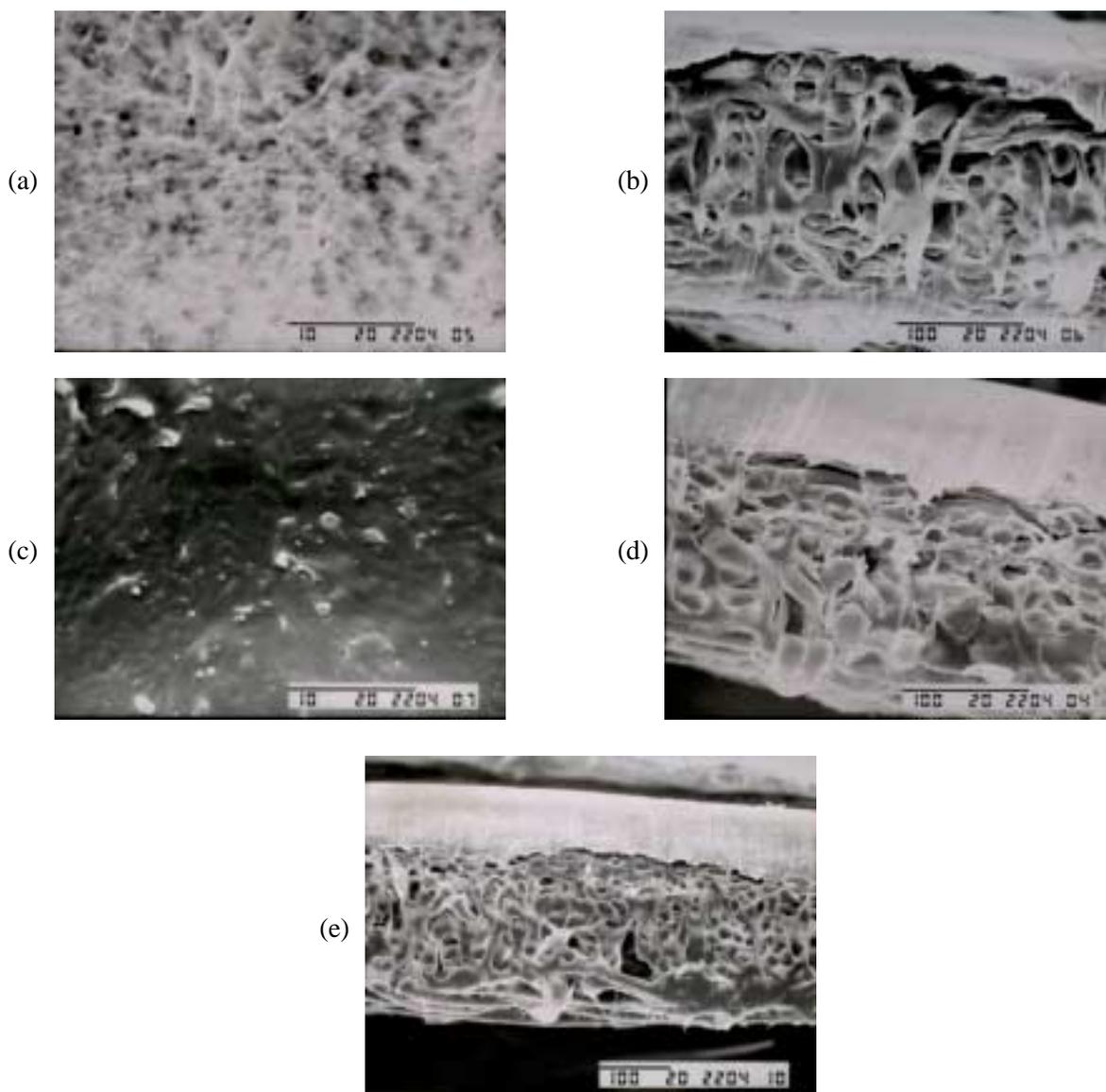


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura das membranas compostas. (a) Superfície e (b) superfície de fratura do suporte de PVDF; (c) superfície e (d) superfície de fratura do suporte de PVDF coberto com PEBAX puro; (e) superfície de fratura do suporte de PVDF coberto com PEBAX/ZrOP (80/20). A barra representa a escala em µm.

membranas constituídas do suporte de PVDF coberto com PEBAX/ZrOP foi similar à mostrada na Figura 5c, ou seja, aparentemente os poros do suporte foram fechados pela deposição da camada de híbrido.

A análise de EDS para os suportes de PVDF cobertos com solução de PEBAX/ZrOP de diferentes composições mostrou que na região porosa o sinal de Zr foi imperceptível. Na região densa, como esperado, observou-se um aumento da intensidade do sinal para Zr com o aumento do teor de ZrOP na solução usada para o depósito.

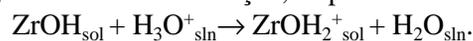
Caracterização da permeabilidade das membranas

A Tabela 4 mostra os dados de permeabilidade e de rejeição para membranas de PEBAX puro e para membranas híbridas. Nota-se que os valores de permeabilidade praticamente não variam com a incorporação da fase inorgânica ao polímero. A rejeição é ligeiramente menor para as membranas híbridas com composição de 90/10 a 70/30, comparada à membrana de PEBAX puro. Para a membrana com composição 60/40, a rejeição foi aproximadamente 20% mais baixa, comparada ao PEBAX puro. Cabe ressaltar que, com o aumento da quantidade de ZrOP, os materiais finais obtidos tornaram-se muito frágeis e quebradiços. Por esse motivo, foram preparadas membranas com composições variando de 90/10 a 60/40. É provável que a membrana preparada a partir da solução 60/40 tenha defeitos ou trincas, não promovendo um recobrimento satisfatório da superfície do suporte poroso. Consequentemente, menores valores de rejeição podem ser obtidos.

A Tabela 5 mostra os resultados de permeabilidade e rejeição para as mesmas membranas da Tabela 4, mas que foram submetidas ao processo de regeneração (tratamento com NaOH e HNO₃). É interessante notar que os valores de *p* para as membranas híbridas são praticamente duas vezes maiores (para a composição 60/40, quase 3 vezes maior) que o obtido para a

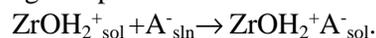
membrana preparada com a solução de PEBAX puro. Além disso, os valores de R são próximos tanto para a membrana de PEBAX puro como para as membranas híbridas (para a composição 60/40, R chegou a ser ligeiramente maior que a rejeição da membrana de PEBAX puro). Estes resultados mostram que com as membranas híbridas é possível ter porcentagens de rejeição dos íons fosfato elevadas, com a vantagem de um fluxo de permeado 2 a 3 vezes mais rápido.

Estes resultados podem ser explicados considerando-se que em meio ácido, o óxido de zircônio tornar-se-á positivamente carregado (os índices sol e sln significam sólido e solução, respectivamente):



Desta forma, as membranas híbridas positivamente carregadas são mais hidrofílicas, e consequentemente maiores valores de *p* seriam observados.

A retenção de fosfato seria favorecida devido à possibilidade de adsorção do ânion (A⁻_{sln}) aos sítios carregados positivamente:



Deve-se considerar também que com o processo de regeneração, o potencial Zeta da membrana é alterado. Fazendo uma analogia com os fenômenos de transporte que ocorrem em membranas de troca iônica, os contra-íons presentes na solução que está sendo permeada, no caso íons fosfato, serão atraídos eletrostaticamente pelos sítios positivamente carregados presentes na membrana. Por sua vez, os co-íons, ou seja, os íons de carga similar às cargas fixas na membrana, são excluídos da mesma pelo efeito eletrostático, denominado efeito de exclusão Donnan. É esperado que os co-íons difundam para regiões da membrana onde a concentração de cargas fixas é pequena ou nula. Já os contra-íons vão permanecer a maior parte do tempo na vizinhança de regiões carregadas, interagindo mais fortemente com a membrana que os co-íons^[40]. Como resultado global, no caso das

Tabela 4. Permeabilidade de água, *p*, e rejeição de fosfato, R, para membranas de PEBAX puro e PEBAX/ZrOP.

PEBAX/ZrOP	<i>p</i> (l.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	R(%)
100/0	2,8	83
90/10	3,4	77
80/20	3,4	73
70/30	2,6	78
60/40	2,6	60

Tabela 5. Permeabilidade de água, *p*, e rejeição de fosfato, R, para membranas de PEBAX puro e PEBAX/ZrOP após um ciclo de regeneração.

PEBAX/ZrOP	<i>p</i> (l.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	R(%)
100/0	4,4	80
90/10	9,1	75
80/20	8,1	76
70/30	7,4	74
60/40	11,9	88

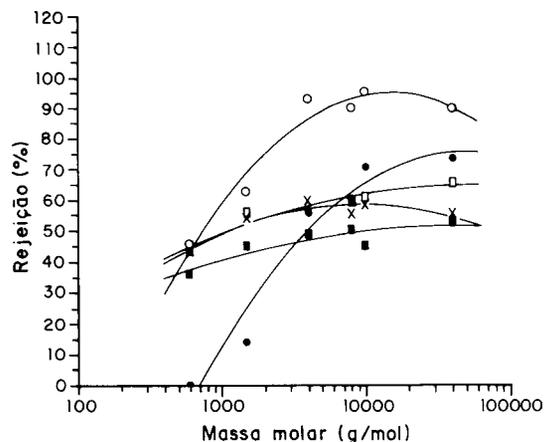


Figura 6. Rejeição em função da massa molar de membranas compostas a base de PEBAx/ZrOP com composição (O) 100/0, (●) 90/10, (x) 80/20, (□) 70/30 e (■) 60/40.

membranas híbridas, um aumento da rejeição de fosfato após o ciclo de regeneração pode ser observado.

O aumento de p para as membranas de PEBAx puro após o ciclo de regeneração pode ser explicado se considerarmos a possibilidade de protonação dos grupos -NH- do bloco de PA. Neste caso, as membranas regeneradas seriam ligeiramente mais hidrofílicas, mostrando maiores valores de permeabilidade de água.

Na Figura 6 são mostradas as curvas de rejeição a solutos polidispersos das membranas de PEBAx puro e PEBAx/ZrOP de diferentes composições. O corte de uma membrana é definido como sendo o mínimo valor de massa molar para o qual a rejeição da membrana é igual ou maior que 90%. Assim, uma membrana de corte 70000 g/mol deve rejeitar moléculas de massa molar maior ou igual a 70000 g/mol em pelo menos 90%^[39]. O corte do suporte de PVDF é maior que 100000 g/mol^[39]. Conforme a Figura 6, o corte obtido para o suporte coberto com a solução de PEBAx puro é da ordem de 4000g/mol e concorda com os valores relatados na referência 39.

No caso das membranas híbridas, os valores de rejeição tenderam a um patamar antes de ser atingido o valor de 90%, impossibilitando portanto a determinação do corte. O valor desse patamar diminuiu com o aumento do teor de ZrOP presente na solução usada para o depósito. Além disso, com o aumento do teor de ZrOP, os valores de rejeição obtidos para os solutos de baixa massa molar são mais próximos dos obtidos para os solutos de massa molar mais alta, o que indica uma perda de seletividade. Este comportamento poderia ser atribuído a defeitos e trincas na camada densa depositada sobre o suporte de PVDF. Quanto maior o teor de ZrOP na solução de depósito,

mais rígido é o híbrido e maior seria a probabilidade de ocorrência de defeitos e trincas na camada filtrante. Isto levaria a uma membrana não seletiva.

Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que a incorporação da fase inorgânica parece promover a degradação do polímero orgânico. Na análise termogravimétrica, verificou-se que os estágios principais de perda de massa ocorreram em temperaturas mais baixas com o aumento do teor de ZrOP nos filmes híbridos. Além disso, a análise por espectroscopia na região do infravermelho mostrou que a banda em 1540cm⁻¹ (característica do bloco de poliamida-6) torna-se menos intensa comparada com a banda em 1100cm⁻¹ (característica do bloco de poli(óxido de etileno)) com a incorporação do óxido de zircônio. Similar ao relatado na literatura^[32], é possível que a fase orgânica tenha sofrido degradação devido ao caráter ácido do ZrO₂ incorporado, o qual promoveria a hidrólise dos grupos amida presentes no copolímero.

Usando-se microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a morfologia dos filmes híbridos passa a ser mais rugosa com o aumento do teor de ZrOP no material, mas não foi nítida a ocorrência de separação de fases. Com EDS foi possível confirmar a presença de Zr nos híbridos, e não foi observado acúmulo preferencial desse elemento em qualquer região do filme.

Com relação às membranas compostas, os valores de rejeição para íons fosfato obtidos para os suportes de PVDF cobertos com PEBAx/ZrOP foram similares aos dos suportes cobertos com PEBAx puro (da ordem de 80%). Porém, para os híbridos submetidos ao ciclo de regeneração, os valores de fluxo de permeado foram aproximadamente duas vezes maiores comparados aos do PEBAx puro. Para os ensaios de permeação de solutos polidispersos, no caso dos híbridos, os valores de rejeição tenderam a um patamar antes de ser atingido o valor de 90%, impossibilitando a determinação do corte. Além disso, com o aumento do teor de ZrOP, os valores de rejeição obtidos para os solutos de baixa massa molar foram mais próximos dos obtidos para os solutos de massa molar mais alta, indicando uma perda de seletividade.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP as bolsas de estudo concedidas e o auxílio à pesquisa (Processos 98/2418-0, 96/6942-0 e 95/9506-4).

Referências Bibliográficas

1. Cabasso, I. - in: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H.F. Mark, N.M. Bicales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, eds., John Wiley & Sons, 2a. ed., Nova Iorque, vol. 9, p.509 (1989).
2. Strathmann, H. - J. Membrane Sci., 9, 121 (1981).
3. Elferink, W.J.; Nair, B. N.; De Vos, R. M.; Keizer, K. e Verweij, H. - J. Colloid Inter. Sci., 180, 127 (1996).
4. Nair, B. N.; Elferink, W. J.; Keizer, K. e Verweij, H. - J. Colloid Inter. Sci., 178, 565 (1996).
5. Hyun, S. H. e Kang, B. S. - J. Am. Ceram. Soc., 77, 3093 (1994).
6. Ayrál, A.; Balzer, C.; Dabadie, T.; Guizard, C. e Julbe, A. - Catalysis Today, 25, 219 (1995).
7. Yu, C. C. e Klein, L. C. - J. Am. Ceram. Soc., 78, 3149 (1995).
8. Yu, C. e Klein, L. C. - J. Am. Ceram. Soc., 75, 2613 (1992).
9. Sakohara, S.; Tickanen, L. D. e Anderson, M. A. - J. Phys. Chem., 96, 11086, (1992).
10. Hyun, S. H. e Kang, B. S. - J. Am. Ceram. Soc., 79, 279 (1996).
11. Lopez, T.; Tzompantzi, F. e Novaro, O. - J. Catalysis, 181, 285 (1999).
12. Zhan, Z. e Zeng, H. C. - J. Non-Crystalline Solids, 243, 26 (1999).
13. Garbassi, F.; Balducci, L. e Ungarelli, R. - J. Non-Crystalline Solids, 223, 190 (1998).
14. Ebener, S. e Winter, W. - J. Europ. Ceram. Soc., 16, 1179 (1996).
15. Andrianainarivelo, M.; Corriu, R. e Vioux, A. - J. Mater. Chem., 10, 1665 (1996).
16. Signoretto, M.; Scarpa, M. e Benedetti, A. - J. Non-Crystalline Solids, 225, 178 (1998).
17. Saha, A e D. Agrawal, C. - J. Mater. Sci. Lett., 17, 1333 (1998).
18. Rivas, P. C.; Caracoche, M. C. e Sanctis, O. - J. Mater. Res., 12, 493 (1997).
19. Lee, J. S.; Matsubara, T. e Tsuchiya, T. - J. Mater. Sci., 32, 5249 (1997).
20. Caruso, R.; Benavidez, E. e Serquis, A. - J. Mater. Res., 12, 2594 (1997).
21. Diré, S.; Pagani, E.; Babonneau, F.; Ceccato, R. e Cartuan, G. - J. Mater. Chem., 7, 67 (1997).
22. Diré, S.; Pagani, E.; Ceccato, R. e Cartuan, G. - J. Mater. Chem., 7, 919 (1997).
23. Kimura, K.; Sunagawa, T. e Yokoyama, M. - Chem. Lett., 967 (1995).
24. Kimura, K.; Sunagawa, T. e Yokoyama, M. - Anal. Chem., 69, 2379 (1997).
25. Kim, W.; Chung, S.; Park, S. B.; Lee, S. C.; Kim, C. e Sung, D. D. - Anal. Chem., 69, 95 (1997).
26. Smaïhi, M.; Jermoumi, T.; Marignan, J. e Noble, R. D. - J. Membrane Sci., 116, 211 (1996).
27. Gummaraju, R. V.; Moore, R. B. e Mauritz, K. A. - J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys, 34, 2383 (1996).
28. Nunes, S. P.; Schultz, J. e Peinemann, K. V.; J. Mater. Sci. Lett., 15, 1139 (1996).
29. Apichatachutapan, W.; Moore, R. B. e Mauritz, K. A. - J. Appl. Polym. Sci., 62, 417 (1996).
30. Silva, L. R. D.; Rodrigues Filho, U. P.; Peixoto, C. R. M. e Gushikem, Y. - Quím. Nova, 18, 337 (1995).
31. Gushikem, Y.; Rodrigues Filho, U. P. e Castro, S. C. - Chem. Mater., 8, 1375 (1996).
32. Zoppi, R. A.; Castro, C. R.; Yoshida, I. V. P. e Nunes, S. P. - Polymer, 38, 5705 (1997).
33. Nunes, S. P.; Sforça, M. L. e Peinemann, K. V. - J. Membrane Sci., 106, 49 (1995).
34. US Patent 4,963,165, Composite membranes method of preparation and use, Oct. 16, 1990, I. Blume e I. Pinnau, assigned to Membrane Technology & Research.
35. Kesting, R. E. - "Synthetic polymeric membranes, a structural perspective", John Wiley & Sons, 2ª. edição, Nova Iorque, , p.50 (1985).
36. Vincent, C. A. - Prog. Solid State Chem., 17, 145 (1987).
37. Aramendía, M. A.; Boráu, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A. e Urbano, F. J. - J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 1431 (1997).
38. Mauritz, K. A.; Stefanithis, I. D.; Davis, S. V.; Scheetz, R. W.; Pope, R. K.; Wilkes, G. L. e Huang, H. H. - J. Appl. Polym. Sci., 55, 181 (1995).
39. Sforça, M. L. - "Membranas de poliamida para ultra-e nanofiltração", Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, (1995).
40. Crank, J. e Park, G. S. - "Diffusion in polymers"; Academic Press, Nova Iorque, p. 373. (1968)

Recebido: 24/08/99
Aprovado: 15/03/00