

ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS EM MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Keila Machado de Medeiros¹
Carlos Antônio Pereira de Lima²

INTRODUÇÃO

Polímeros com unidades repetitivas de grupos amida (-NHCO-) são chamados de poliamidas – PA's (SILVA, 2006).

Os grupos amidas são muito polares e podem gerar ligações de hidrogênio. Por causa disto e por conta da cadeia da poliamida ser tão regular e simétrica é que as poliamidas são geralmente polímeros semicristalinos (KOHAN, 1995).

A ligação amida -NH-CO- define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (ex.: proteínas, seda e lã) e sintéticos. Exemplos destes últimos são as poliamidas (6, 66, 10, 11 e 12), considerados como termoplásticos de engenharia, mas também muito utilizados na forma de fibras. A alta resistência mecânica que a poliamida possui se deve à ligação do tipo pontes de hidrogênio, formada entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos CH₂, têm-se diferentes níveis nominais de absorção de água (CANEVAROLO, 2006).

Dentre os plásticos de engenharia, as poliamidas se destacam, pois são materiais que se caracterizam por suas ótimas propriedades mecânicas, bem como: alta resistência à tração e uma acentuada resistência à abrasão. Apresentam também excelente resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa tenacidade e resistem quimicamente a um grande número de solventes químicos. Apesar de todas essas excelentes características, as poliamidas são extremamente sensíveis ao entalhe, exibindo uma baixa resistência à propagação de trincas. A incorporação de elastômeros é utilizada para proporcionar o aumento da resistência à propagação dessas trincas das poliamidas, resultando em materiais tenazes e às vezes super-tenazes (ARAÚJO, 2001). Por causa de sua alta cristalinidade, eles apresentam ponto de fusão definidos, que são apreciavelmente elevados quando comparados aos outros termoplásticos (MAIA, 2012).

As poliamidas podem ser empregadas onde altas temperaturas são exigidas devido à quantidade de anéis aromáticos na sua cadeia principal, que aumenta a estabilidade térmica para uso ininterrupto a temperaturas acima de 150 °C (CANEVAROLO, 2006). A área de aplicação dos diversos tipos de poliamidas não modificadas ou reforçadas é bastante ampla, substituindo muitas das vezes o metal em componentes e conexões que necessitam de excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas. Também é usado como material de

¹ Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - PB, keilamedeiros@ufrb.edu.br;

² Professor orientador: Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB - PB, caplima@uepb.edu.br

engenharia na indústria automobilística, elétrica e eletrônica, indústria de construção, móveis, engenharia mecânica leve e de precisão (WIEBECK e HARADA, 2005).

A partir do início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação por membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT et al., 2006).

A técnica de inversão de fase é a mais utilizada para produção de membranas microporosas. Esta técnica caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica obtida através da indução do estado de supersaturação na mesma, promovida por alterações, em sua natureza química, composição, temperatura ou pressão. Desta forma, a solução torna-se intrinsecamente instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições distintas, uma rica (sólida) e outra pobre (líquida) em polímero. No processo de formação de membranas, a fase rica formará a estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros (MULDER, 1997).

A preparação de membranas de poliamidas por inversão de fases pode originar membranas com duas camadas, uma seletiva (pele filtrante) densa na parte superior e uma camada porosa na parte inferior, com uma variação significativa no tamanho de poros ao longo de sua espessura (DUARTE et al., 2008).

Maia et al. (2014) produziram membranas de nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonita com teor nominal de 3%, e este foi utilizado na forma processada e na forma organicamente modificada por troca de cátions. Os nanocompósitos foram produzidos pelo método de intercalação por fusão e, em seguida, as membranas foram obtidas pela técnica de precipitação por imersão. Bentonita, argila organofílica, o material processado na extrusora e as membranas foram submetidos à difração de raios X (DRX) e a espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR). Por ambas as técnicas, foi possível comprovar a modificação orgânica da argila e a mudança na cristalinidade dos nanocompósitos e das membranas.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo analisar a composição de compostos presentes em membranas de nanocompósitos poliméricos.

METODOLOGIA

Materiais

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande-PB. Para a produção da argila organofílica foi utilizado o sal Cetremide®, fabricado pela Vetec, São Paulo/SP. A matriz polimérica utilizada foi a poliamida 6, fornecida pela Rhodia/SP. O ácido fórmico fabricado pela Vetec, São Paulo/SP, foi utilizado como solvente para dissolver a matriz polimérica e produzir as membranas.

Métodos

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio). Depois de realizada a modificação orgânica da argila, partiu-se para a preparação dos nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão, que consiste em fundir o polímero e misturá-lo sob cisalhamento, com a argila. Utilizou-se como solvente o ácido fórmico. Para efeito de comparação, foi utilizada argila com tratamento (ACT) e

argila sem tratamento (AST). A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão.

Caracterização das Membranas

A análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG. As membranas foram caracterizadas na forma de filmes finos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados de FTIR das argilas foi observada a presença da hidroxila em 3.600 cm^{-1} . Em 1.650 cm^{-1} , banda característica da água adsorvida; em 1000 cm^{-1} , banda característica de ligações Si-O-Si e em 800 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica para as AST e ACT. Podem ser observadas novas bandas características do sal utilizado quando se comparam as AST e ACT. Para a ACT, pode-se observar uma nova banda característica do sal na faixa de aproximadamente 2926 cm^{-1} que corresponde à vibração do estiramento assimétrico do grupo (-CH₂-); em 2853 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento simétrico do grupo (-CH₂-) e, em 1487 cm^{-1} indica a vibração de flexão do grupo (-CH₃). Por meio dessa análise fica evidenciada a presença do sal na argila modificada, conforme foi reportado também por Paz et al. (2013).

Nas análises de FTIR da PA6 pura foram detectadas bandas típicas características da poliamida6, observadas no infravermelho que são as seguintes: cerca de 3300 cm^{-1} , estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1640 cm^{-1} , estiramento da ligação C=O e por volta de 1545 cm^{-1} , estiramento do grupo C-N e deformação N-H que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2940, 2860 e 1460 cm^{-1} . A fase α das poliamidas apresenta picos nas regiões de 929 cm^{-1} , 959 cm^{-1} (CONH da fase cristalina α) e 1200 cm^{-1} , e por volta de 690 cm^{-1} , aparece uma banda referente ao estiramento C-N e deformação N-H do grupo amida (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2005).

Analisando o FTIR dos nanocompósitos poliméricos, notou-se que o perfil geral dos espectros de infravermelho da PA6 permaneceu praticamente inalterado, exceto pelo pequeno aumento na intensidade dos picos com comprimentos de ondas em 800, 1033 e 1095 cm^{-1} . Estes picos provavelmente podem estar relacionados com a camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si das argilas AST e ACT, pois as contribuições da poliamida6 nesta região específica são muito pequenas. Além disso, pode-se notar um aumento discreto na intensidade destes picos, que podem estar relacionado com o aumento nos teores de argila AST e ACT, utilizadas na preparação dos nanocompósitos. Resultado semelhante a este foi também observado por Junior (2010) e Maia et al. (2014).

A partir do FTIR das membranas sem sal foram verificadas bandas características típicas do ácido fórmico, observadas no infravermelho que são as seguintes: banda larga em 3300 cm^{-1} da deformação axial O-H; por volta de 2940 e 2860 cm^{-1} , são bandas relacionadas à deformação axial C-H, que já se encontra superposta à banda O-H; e por volta de 1640 cm^{-1} , posição normal da deformação axial do C=O; a região de 1420 cm^{-1} está de acordo com a deformação angular no plano C-O-H; banda em 1256 cm^{-1} , referente à deformação axial C-O e também envolve interações com o grupo C-O-H. Entretanto, estas bandas não estão relacionadas somente com o ácido fórmico, mas também, estão superpostas às bandas inerentes a poliamida6, citadas anteriormente. As bandas relacionadas com a adição da AST e

ACT, permaneceram praticamente inalteradas, preservando o aumento discreto na intensidade destes picos com o aumento nos teores de argila (KWON et al., 2012).

Nos FTIR das membranas com o sal inorgânico pode-se constatar as mesmas bandas características referentes à PA6, seus respectivos nanocompósitos e o ácido. As bandas características típicas do ácido fórmico permaneceram superpostas às bandas da poliamida6, e as bandas relacionadas com a adição da argila preservaram o mesmo comportamento. Este resultado Kwon et al. (2012). Na etapa de preparação da solução, ocorre uma reação química entre o grupo (-OH) do ácido fórmico (H-COOH) e o íon Cl^- do CaCl_2 , promovendo a formação de cloreto de ácido (H-COCl) na solução, conforme explicado anteriormente por MEV (MCMURRY, 2011). Neste sentido, houve o aumento na intensidade de uma banda em 935 cm^{-1} , que pode estar relacionada com a deformação angular fora do plano do grupo O-H do ácido fórmico, gerado na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, inerente a reação química entre o cloreto de ácido e a água (SILVERSTEIN, 2005).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

Por meio dos espectros na região do infravermelho das argilas sem e com tratamento ficou evidenciada a presença da molécula do sal Cetremide® na argila com tratamento.

No FTIR foi possível perceber que a fase α das poliamidas apresenta picos nas regiões de 929 cm^{-1} , 959 cm^{-1} (CONH da fase cristalina α) e 1200 cm^{-1} , e por volta de 690 cm^{-1} , aparece uma banda referente ao estiramento C-N e deformação N-H do grupo amida.

Os espectros de FTIR das membranas de nanocompósitos poliméricos sem o sal inorgânico permaneceram inalterados, exceto pelo aumento na intensidade dos picos em 800 , 1033 e 1095 cm^{-1} provavelmente referente à camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si das AST e ACT.

Além disso, nos FTIR das membranas com o sal, ocorreu o aumento na intensidade de uma banda em 935 cm^{-1} , que pode estar relacionada com a deformação angular fora do plano do grupo O-H do ácido fórmico, inerente a reação química entre o cloreto de ácido e a água.

Palavras-chave: Compostos orgânicos; Poliamida; Argila; Nanocompósitos; Membranas.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da Poliamida6 com ABS por meio da Técnica de Compatibilização “in situ” com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos**. 207p. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, 2ed., Artliber editora Ltda, São Paulo, 2006.

DUARTE, J.; SOARES, T. P.; POLETTO, P.; ZENI, M. **Síntese e Caracterização de Membranas de Poliamida66 com Adição de Poli (Vinil Pirrolidona)**. 18º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Porto de Galinhas, 2008.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1^a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

JUNIOR, J. G. **Preparação, Caracterização e Propriedades de Nanocompósitos de Poliamida6 e Argilas Organofílicas**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo, 112p., 2010.

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Handbook**. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.

KWON, Y. N.; HONG, S.; CHOI, H.; TAK, T. Surface Modification of a Polyamide Reverse Osmosis Membrane for Chlorine Resistance Improvement. **Journal of Membrane Science**. v. 415-416, p. 192-198, 2012.

MAIA, L. F. **Preparação e Caracterização de Membranas Microporosas Obtidas de Nanocompósitos de Poliamida 6**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

MAIA, L. F.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; PAZ, R. A. Spectroscopic and Diffractonal Characteristics of Membranes and Polyamide 6/Regional Bentonite Clay Nanocomposites. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 168-172, 2014.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. Combo: Tradução da 7^a Edição Norte Americana (All Tasks), vol 1. Revisão Técnica Robson Mendes Matos. Cengage Learning, São Paulo, 2011.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers, 363 p., 1997.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; PESSAN, L. A.; PASSADOR, F. R. Propriedades Mecânicas e Reológicas de Nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Organofílica Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n° 5, p. 682-689, 2013.

SILVA, A. M. **Caracterização do Processo de Degradação de uma Fibra de Poliamida Utilizada como Meio Filtrante na Indústria Mineral**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais da Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT (UFOP – CETEC – UEMG), Ouro Preto, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organics Compounds**. USA, Jonh Wiley & Sons, 7Th ed, 2005.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações**. Artliber Editora, São Paulo, 2005.