



OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA À BASE DE MOF-FeBDC VIA INVERSÃO DE FASE

Maria Luiza C. Drummond^{1*} (PG), Raquel V. Mambrini¹ (PQ), Luzia S. França Neta¹ (PQ)

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos - Departamento de Química

E-mail para contato: mariacesar.luiza@gmail.com

RESUMO

RESUMO – Esse trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de membranas inéditas de matriz mista (MMMs) a partir do polímero base polieterimida (PEI) e da rede metalorgânica MOF-FeBDC, sintetizada via método solvotérmico com ferro e tereftalato. A MOF foi caracterizada por MEV, FTIR, TG e DRX. As MMM foram obtidas pela técnica de inversão de fase, com diferentes teores de MOF (0, 3, 5 e 10% m m⁻¹) e analisadas por microscópio de bolso, MEV, FTIR, TG, DRX, além de testes de hidrofilicidade (ângulo de contato), porosidade e permeabilidade hidráulica. A incorporação de 10% de MOF resultou no aumento da hidrofilicidade, com ângulo de contato reduzido em cerca de 39%, passando de 41,0° (membrana sem MOF) para 25,0°. A permeabilidade hidráulica apresentou um incremento de cerca 66%, elevando-se de 18 para 12023 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. Os resultados mostram que a modificação com MOF-FeBDC é promissora para obtenção de MMM com melhor desempenho em separações em meio aquoso.

Palavras-chave: Membranas de matriz mista, redes metalorgânicas, caracterização, inversão de fase, solvotermal.

Introdução

O Processo de Separação por Membrana (PSM) é uma tecnologia usada no tratamento de água e em diversas indústrias, substituindo e associando-se a métodos convencionais (1). No entanto, suas limitações estão relacionadas a formação de incrustações sobre a superfície das membranas, que impedem o fluxo permeado e reduzem a eficiência do processo de separação (2).

Nesse contexto, as membranas de matriz mista (MMMs) têm ganhado destaque pela incorporação de nanomateriais que aumentam a hidrofilicidade e prolongam a vida útil da membrana. (3).

As redes metalorgânicas (MOFs), estruturas cristalinas porosas formadas por íons metálicos e ligantes orgânicos, têm se destacado como aditivos funcionais em membranas devido à sua elevada área superficial, porosidade e estabilidade térmica (4).

Este trabalho tem como objetivo obter e caracterizar MMMs com polieterimida (PEI) e MOF de ferro e tereftalato, avaliando o impacto de diferentes teores da MOF nas propriedades físico-químicas das membranas.

Experimental

Síntese da MOF-FeBDC

A MOF à base de ferro e tereftalato foi sintetizada pelo método solvotermal. Utilizou-se cloreto de ferro(III) hexahidratado e ácido tereftálico dissolvidos em dimetilformamida (DMF). A mistura foi submetida a banho ultrassônico e, posteriormente, transferida para um reator hidrotermal, sendo aquecida a 110 °C por 24 horas. A solução foi lavada com hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ e água destilada; centrifugado e seco a 70 °C por três dias.

Síntese das membranas

As membranas foram obtidas pela técnica de inversão de fases por precipitação em banho de não solvente contendo 15% em massa de PEI como polímero base e 5% em massa de polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo. A MOF-FeBDC foi incorporada à solução polimérica em proporções de 0%, 3%, 5% e 10% em massa.

Inicialmente, o polímero PEI foi dissolvido em N-metil-2-pirrolidona (NMP), juntamente o PVP. Para obtenção das MMM, utilizou-se o método *priming*, no qual uma pequena quantidade de PEI foi adicionada à dispersão de MOF em NMP, previamente submetida a banho ultrassônico por 30 min, para evitar sua aglomeração. Em seguida, adicionaram-se o restante do PEI e o PVP, mantendo a solução sob agitação a 300 rpm e 80 °C por 24 horas. Após repouso de 24 horas para eliminação de bolhas, as soluções foram espalhadas sobre placas de vidro e expostas ao ar por 60 segundos antes de serem imersas em banho de não solvente. As membranas permaneceram nesse banho por 24 horas para completa remoção do solvente e, posteriormente, o processo de secagem consistiu na troca de solvente usando ciclohexano seguido de etanol.

Caracterização

A MOF e as membranas foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). As membranas foram avaliadas quanto ao ângulo de contato, área superficial, porosidade, permeabilidade hidráulica e rejeição ao soluto albumina bovina (BSA).



Resultados e Discussão

Imagens morfológicas das membranas

As imagens obtidas por meio do MEV para a MOF-FeBDC revelaram partículas com morfologias variadas, incluindo bastões e formas retangulares. A PEI-0MOF apresentou superfície densificada e canais macroporosos interconectados (Figura 1, a-d). Já as MMMs, a análise por microscópio de bolso revelou pontos alaranjados associados à presença da MOF, cuja concentração aumentou a irregularidade superficial (Figura 1, e-f).

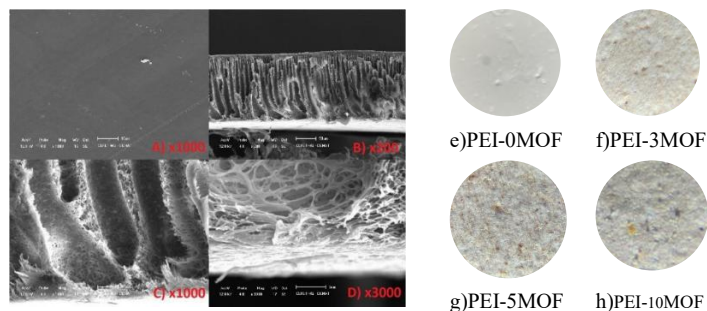


Figura 1. A-D: Imagens de MEV da PEI-0MOF. A) Superfície (aumento de $\times 1000$); B-D) Seção transversal com aumentos de B) $\times 200$, C) $\times 1000$ e D) $\times 3000$. E-H: Imagens da superfície das membranas obtidas por microscópio de bolso (aumento de 120x combinado com zoom digital de 2x): E) PEI-0MOF, F) PEI-3MOF, G) PEI-5MOF e H) PEI-10MOF.

Caracterizações das membranas

Foi possível observar no espectro de FTIR as ligações características da MOF-FeBDC, como a banda em 550 cm^{-1} indicando estiramento da ligação Fe-O da coordenação entre o ferro e o tereftalato. A baixa concentração da MOF nas MMM dificultou a identificação das bandas características, com exceção da membrana contendo 10% m m⁻¹ de MOF (Figura 3a).

Pelo DRX, verificou-se a estrutura cristalina da MOF-FeBDC após a incorporação nas MMMs. Os picos característicos da MOF foram identificados em todas as amostras, enquanto a membrana pura apresentou picos amplos e menos definidos, típicos do polímero PEI (Figura 3b).

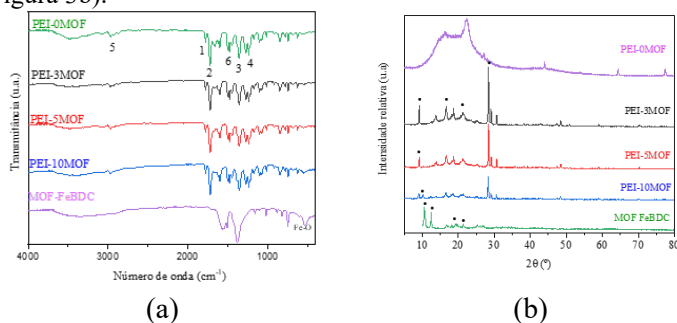


Figura 2. Espectro na região do infravermelho (a) e padrão de DRX (b) para as membranas sintetizadas e a MOF-FeBDC

A TG da PEI-0MOF indicou estabilidade até cerca $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com degradação principal entre 400 e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. A adição de MOF reduziu a estabilidade térmica das membranas, com degradação em temperaturas mais baixas, e aumentou a massa residual, indicando a presença de óxidos de ferro.

O ângulo de contato, Figura 3a, diminuiu com o aumento da concentração de MOF, de $41,7^{\circ}$ (PEI-0MOF) para $25,0^{\circ}$ (PEI-10MOF), indicando maior hidrofilicidade. A espessura das membranas variou entre $0,11\text{ mm}$ (PEI-0MOF) e $0,17\text{ mm}$ (PEI-10MOF). A porosidade apresentou relação inversa com a espessura, ou seja, a menor porosidade observada para membrana mais espessa. A permeabilidade hidráulica aumentou significativamente com adição de MOF. A permeabilidade hidráulica aumentou de 18 para cerca de $12023\text{ L h}^{-1}\text{ m}^{-2}\text{ bar}^{-1}$ para PEI-10MOF, relacionado ao caráter hidrofílico e à estrutura porosa proporcionados pela MOF-FeBDC (Figura 3b).

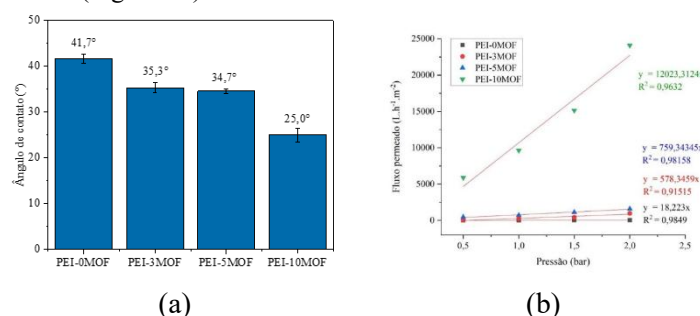


Figura 3. a) Ângulos de contato e b) representação gráfica da relação entre o fluxo permeado ($\text{L h}^{-1}\text{ m}^{-2}$) em função da pressão (bar) A PEI-0MOF apresentou alta rejeição à BSA ($>95\%$), enquanto as membranas com 3, 5 e 10% de MOF mostraram rejeição próxima de zero em pressões de 2 bar. Esse comportamento sugere aumento no diâmetro dos poros.

Conclusões

O presente trabalho demonstrou a viabilidade da obtenção de MMMs compostas por PEI e MOF-FeBDC, sintetizada com ferro e tereftalato. A MOF apresentou estrutura adequada e compatibilidade com a matriz polimérica, contribuindo para melhorias significativas na hidrofilicidade e permeabilidade hidráulica das membranas. A síntese da MOF e sua incorporação nas membranas foram confirmadas por FTIR, DRX e TG. A membrana com 10% de MOF destacou-se por apresentar maior hidrofilicidade e alta permeabilidade, evidenciando o efeito positivo da incorporação da MOF na melhoria das propriedades das membranas.

Agradecimentos
CEFET-MG, FAPEMIG, CNPq.

Referências

1. J. Cevallos-Mendoza; et al., *Membranes* **2022**, 12(6), 570.
2. H. Feng, et al., *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 266, 118586.
3. B. M. Jun, et al., *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 247, 116947.
4. Y. Deng, et al., *Chem. Eng. J.* **2021**, 405, 127004.