



MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISULFONA (PSU) COM CINZA VOLANTE DE CARVÃO (*FLY ASH*) SILANIZADA COM VINILTRIETOXISILANO (VTES)

Fernanda Harnnecker^{1*}, Helena Fernandes Ferreira¹, Alexandre Giacobbo¹ e Carlos A. Ferreira¹

*1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS.
fernanda_harnnecker@hotmail.com*

RESUMO

As usinas termelétricas movidas a carvão mineral geram toneladas de resíduos provenientes da combustão, entre eles as cinzas volantes. Neste trabalho, foi investigada a utilização de cinzas volantes de carvão, com e sem tratamento com viniltriétóxisilano (VTES), como aditivo formador de poros em membranas poliméricas, substituindo a polivinilpirrolidona (PVP), aditivo de grande importância comercial. Através do método de inversão de fases, foram preparadas três membranas à base de polisulfona (PSU). As membranas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi realizada a compactação e a posterior caracterização das membranas quanto à permeabilidade hidráulica e molecular weight cut-off (massa molecular de corte), sendo as três classificadas como membranas de ultrafiltração (UF). A membrana com cinza volante de carvão com tratamento com VTES apresentou permeabilidade hidráulica de 154 L/m².h.bar; a membrana sem o tratamento apresentou 148 L/m².h.bar; já a membrana com PVP apresentou uma permeabilidade hidráulica de 340 L/m².h.bar, sendo diferença pode indicar que, possivelmente, ela tem tamanho de poro maior e/ou maior porosidade. A análise por FTIR identificou as bandas características da PSU, PVP e cinzas volantes de carvão, e as diferentes morfologias apresentadas pelas membranas foram caracterizadas por MEV. O estudo realizado indicou ser viável a utilização de cinzas volantes como aditivo formador de poros em membranas de PSU, sendo esta uma estratégia importante para valorização deste subproduto, promovendo a economia circular.

Palavras-chave: *Cinza de Carvão, Membrana de Polisulfona, Viniltriétóxisilano, Inversão de Fases, Ultrafiltração*

INTRODUÇÃO

Em setembro de 2015, a Organização das Nações Unidas reuniu-se com os governantes e chefes de Estado do mundo e adotou a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, a qual inclui 17 objetivos de desenvolvimento que devem ser implementadas por todos os países até 2030, um dos quais tem a finalidade de reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso¹. Por isso, é necessário a busca por alternativas para utilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, que têm sido objeto de pesquisa em diversas instituições, sejam elas públicas ou privadas. As usinas termelétricas

movidas a carvão mineral representam 7,23% de geração de energia no estado Rio Grande do Sul², produzindo toneladas de resíduos advindos do processo de combustão do carvão mineral, como as cinzas volantes. Com a crise hídrica, a geração de energia termelétrica aumentou em 2020, ocasionando também um aumento na geração de resíduos nas termelétricas. Atualmente, as cinzas volantes têm sido utilizadas como matéria-prima na fabricação de cimento Portland. No entanto, esse produto não é capaz de absorver todo o volume do resíduo gerado nas termelétricas³ e por isso, é necessário que se pesquise outras formas de usar esse resíduo, como por exemplo em membranas poliméricas. O desenvolvimento de processos de separação por membranas (PSM) é considerado relativamente recente, mesmo já sendo estudado há mais de um século, mas muito promissor. As pesquisas em relação a PSM crescem anualmente, e membranas de diversos materiais são testadas para avaliar a melhor relação custo-benefício para esta tecnologia. Dessa forma, tendo em vista a busca por novas aplicações para as cinzas volantes e levando em conta o amplo uso de membranas poliméricas, este trabalho tem como objetivo utilizar as cinzas volantes do carvão como aditivo formador de poro através da incorporação em membranas poliméricas à base de polisulfona (PSU).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As membranas foram preparadas utilizando polisulfona Udel P 3500, Tg 190°C, da Solvay Advanced Polymers, como polímero; N-metil-pirrolidona (NMP) como solvente; e água deionizada como não-solvente. Como aditivos formadores de poros, foram utilizados polivinilpirrolidona (PVP) de peso molecular 40.000 Da e cinzas volantes de carvão com granulometria < 90 µm, com e sem tratamento com viniltriétoxisilano (VTES).

Preparo da solução de viniltriétoxisilano

A hidrólise do VTES foi realizada em solução de água deionizada e álcool etílico, em temperatura ambiente, com concentrações de 4%, 48% e 48%, respectivamente, em volume. O pH da solução foi ajustado com a adição de ácido acético 1M para pH 4⁽⁴⁾.

Preparo das membranas

A polisulfona foi inicialmente seca em estufa à 100°C por 4 horas. O polímero foi adicionado lentamente ao solvente NMP à 50°C e sob agitação constante até total dissolução, seguida pela adição dos formadores de poros. Após 24h nessas condições, as misturas foram submetidas a um banho ultrassônico por 30 minutos para remoção de bolhas de ar. As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases. A mistura foi espalhada de forma rápida em placa de vidro com espessura de 0,10mm, sendo imediatamente mergulhada em um banho de água deionizada, que gera a precipitação da mistura e a formação da membrana. Para garantir a total remoção do solvente, a membrana permaneceu no banho com o não-solvente por 24h, sendo armazenadas em solução de metabissulfito de sódio 1% para evitar ressecamentos e contaminação de bactérias. As composições das formulações estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Formulação usada no preparo das membranas

Membrana	PSU (%)	PVP (%)	Cinza Volante Silanizada (%)	Cinza Volante (%)	NMP (%)
PSU1	12,5	5	0	0	82,5
PSU2	12,5	0	5	0	82,5

PSU3	12,5	0	0	5	82,5
------	------	---	---	---	------

Caracterização das membranas

As membranas foram compactadas com água deionizada, com fluxo de permeado constante por 3 horas a 25°C, 100L/h a 1 bar de pressão. Após a compactação, foi realizado o ensaio de permeabilidade hidráulica sob as pressões de 1, 0,8, 0,5 e 0,3 bar, a 25°C e vazão de 100L/h. A permeabilidade hidráulica foi calculada através do coeficiente angular da reta do gráfico: fluxo do permeado (L/m².h) versus pressão (bar). O limite de retenção das membranas foi determinado à 25°C, 100L/h e 1 bar de pressão utilizando soluções contendo PEG 6 kDa, PEG 10kDa, PEG 35kDa, PEO 100kDa e PEO 200kDa na concentração de 0,6g/L. A caracterização estrutural das membranas foi realizada em espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000 utilizando o acessório ATR (FTIR-ATR). As leituras foram realizadas por transmitância na faixa de 600 a 4000 cm⁻¹ utilizando 32 scans e resolução 4cm⁻¹. A morfologia da seção transversal das membranas foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) JEOL JSM-6060 (10 kV, recobrimento de ouro). Para as análises de FTIR e MEV, as amostras foram secas em estufa por 3 horas à 60°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Os espectros das três membranas tiveram comportamento típico de membranas de polisulfona: estiramento simétrico e assimétrico da sulfona e estiramento do éter aromático. Na análise realizada, o éter aromático apresentou estiramento em torno de 1243cm⁻¹ e o espectro das sulfonas mostrou bandas de absorção intensas nas faixas de 1350-1300 cm⁻¹ e de 1160-1120 cm⁻¹ originadas, respectivamente, das deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo SO₂⁵. Estes resultados corroboram os encontrados nos estudos de Fernandes⁶, que encontraram as bandas características da polisulfona em 1162 cm⁻¹ (estiramento simétrico da sulfona) e 1328 cm⁻¹ (estiramento assimétrico da sulfona) e 1236cm⁻¹ do éter aromático. Faria *et al*⁷ observaram o grupo carbonila C=O ligado à amida na cadeia cíclica de carbonos que caracteriza o PVP por meio da banda 1664 cm⁻¹. Na membrana PSU1, que apresenta PVP em sua composição, é possível observar um pico em torno de 1650 cm⁻¹. Ferreira⁸ caracterizou a banda do estiramento simétrico do Si-O em 1191 cm⁻¹. Bandas intensas atribuídas ao Si-O ocorrem em 830-1110 cm⁻¹⁽⁵⁾ nas membranas PSU2 e PSU3. Ambas possuem, em suas composições, cinzas volantes de carvão que, por sua vez, são majoritariamente silicatos. Os espectros das membranas estão mostrados na figura 1.

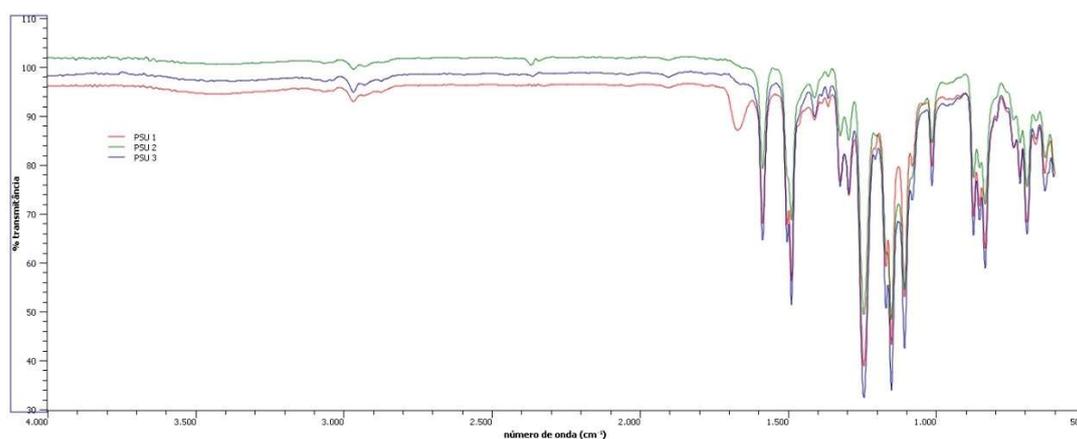


Figura 1: Espectro de FTIR das membranas

MWCO – molecular weight cut-off – limite de retenção

As membranas apresentaram limites de retenção de 174 kDa para a PSU1, 65 kDa para a PSU2 e 115 kDa para a PSU3. Segundo Giacobbo⁹, essas membranas são classificadas como membranas de ultrafiltração (UF).

Morfologia da seção transversal - microscopia eletrônica de varredura

As membranas PSU1 e PSU2, apresentadas nas figuras 2a e 2b respectivamente, mostraram características de membranas porosas anisotrópica de pele densa com estrutura de dedos com poros alongados (*finger-like*)^(5,7,10,11,12). A membrana PSU3 (figura 2c) apresentou morfologia tipo esponja. Com relação ao tempo para precipitação do filme polimérico, logo após a imersão no banho de não-solvente dois tipos de mecanismos de separação de fases podem ocorrer, resultando em diferentes estruturas de membranas (instantâneo e com atraso)¹¹. Membranas formadas pelo mecanismo instantâneo, como as PSU1 e PSU2, geralmente apresentam estrutura altamente porosa, com a presença de macrovazios e uma camada de topo fina e porosa. O mecanismo com atraso é responsável pela formação de membranas de poros circulares (esponja) na seção transversal sem macrovazios e com uma superfície mais densa e espessa, estrutura observada na PSU3^(7,11,12,13,14,15).

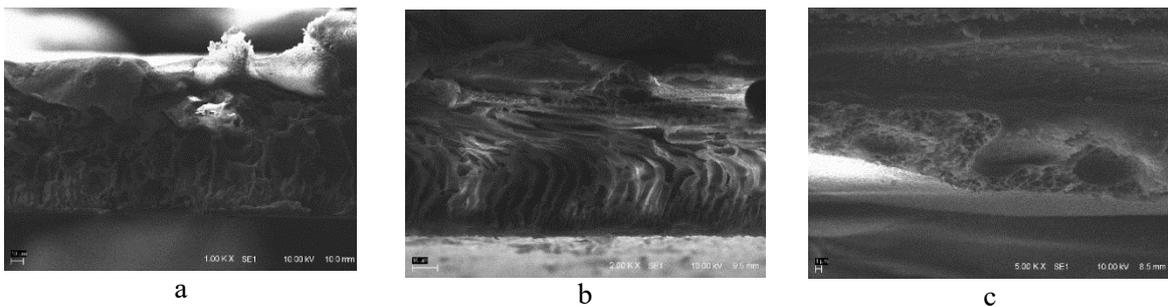


Figura 2: Morfologia da seção transversal das membranas. a) PSU1 b) PSU2 c) PSU3

Permeabilidade hidráulica

A figura 3 mostra que as membranas PSU1, PSU2 e PSU3 apresentaram, respectivamente, as seguintes permeabilidades hidráulicas: 340, 154 e 148 L/m².h.bar. A permeabilidade hidráulica em UF ocorre, em geral, na faixa de 200 L/h.m².bar⁽¹⁶⁾. Esse resultado indica que a membrana PSU1 possivelmente tem tamanho de poro maior e/ou maior porosidade.

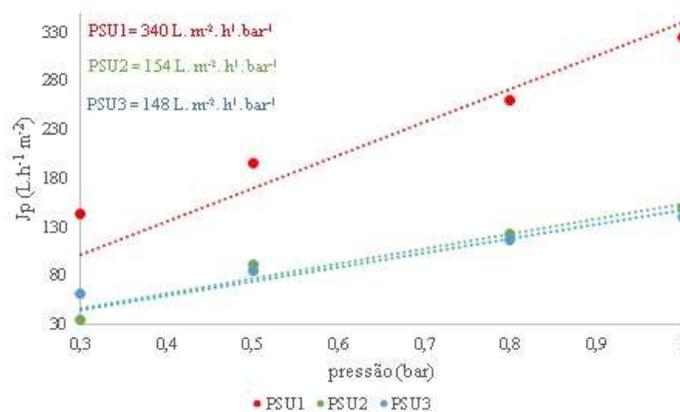


Figura 3: Permeabilidade hidráulica das membranas

CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados, é possível afirmar que o resíduo industrial cinza volante de carvão pode atuar como formador de poros na preparação de membranas para ultrafiltração a base de polisulfona em substituição ao PVP, amplamente descrito na literatura. Dessa forma, novos estudos devem ser realizados para avaliar com profundidade estes resultados. Esta aplicação pode contribuir com a sustentabilidade e a minimização do impacto ambiental gerado por este resíduo da geração de energia pela rota termoeletrica utilizando carvão como combustível.

AGRADECIMENTOS

Fundação Luiz Englert, CNPq, CAPES e FAPERGS.

REFERÊNCIAS

1. ONU. <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/12>. Acesso em: 21 agosto de 2022.
2. SISTEMA DE INFORMAÇÕES DE GERAÇÃO DA ANEEL, SIGA. Disponível em: <https://www.gov.br/aneel/app.powerbi/> matriz por origem de combustível. Acesso em: 02 de agosto de 2022.
3. ELIAS, D.S.; BORGUETTI SOARES, A; SOUZA, H.P. Caracterização geotécnica de cinzas de carvão mineral e sua utilização como barreiras impermeabilizantes. Revista Matéria. v. 26, n.3, 2021.
4. SACILOTTO, D. G. Obtenção e Caracterização de revestimentos Hidrofóbicos Utilizando Viniltrióxissilano como Precursor em Solução Sol-Gel sobre o Aço Inoxidável AISI 204 por DIP-Coating. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
5. SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X., KIEMLE D. J., BRYCE D. L. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Oitava edição. LTC, 2019.
6. FERNANDES P. M.; MEDEIROS K. M.; ARAÚJO E. M.; ARAÚJO B. A.; FILHO E. A. S. Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. Revista Matéria. V. 23, n.1, 2018.
7. FARIA, P.C.; MARTIN, A.A.; ALVES, N. P. Caracterização no Infravermelho (IV) e Eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de Poli (acrilonitrila-co-acetato de vinila). Revista Matéria. v.22, n.1, 2017.
8. FERREIRA, R. S. B. Membranas da Forma de Fibra Oca de Polietersulfona e Polisulfona com Atapulgita Modificadas com a Polivinilpirrolidona. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação e Ciência e Engenharia Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.
9. GIACOBBO, A. Recuperação de Polifenóis e Polissacarídeos de Efluentes Vinícolas através de Processos de Separação por Membranas. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
10. SONG H.J.; JO Y.J.; KIM S.Y.; LEE J.; KIM C.K. Characteristics of ultrafiltration membranes fabricated from polysulfone and polymer-grafted silica nanoparticles: Effects of the particle size and grafted polymer on the membrane performance. Journal of Membrane Science v. 466, p. 173 -182, 2014.
11. CADORE, I. R.; Preparação de Membranas de Poli (tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
12. CHAKRABARTY B.; GHOSHAL A.K.; PURKAIT M.K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. Journal of Membrane Science v. 309, p. 209-221, 2008.

13. THÜRMER M. B.; Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas de Poli (fluoreto de Vinilideno) para uso em nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.
14. WIENK I.M.; BOOM R.M.; BEERLAGE M.A.M.; BULTE A.M.W.; SMOLDERS C.A.; STRATHMANN H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*, v. 113, p 361-371, 1996.
15. ZHENG QZ.; WANG P.; YANG YN.; CUI DJ. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 286, p 7-11, 2006.
16. HABERT, A. C.; BORGES, C. P. & NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

MODIFIED POLYSULFONE MEMBRANE WITH FLY ASH SILANIZED WITH VINYLTRIETHOXYLSILANE

ABSTRACT

The coal-fired thermoelectric power plants generate tons of waste from combustion, including fly ash. In this work, the use of coal fly ash was investigated, with and without vinyltriethoxysilane (VTES), as a pore-forming additive in polymeric membranes, replacing polyvinylpyrrolidone (PVP), an additive of great commercial importance. Using the phase inversion method, three membranes based on polysulfone (PSU) were prepared. The membranes were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Compaction and subsequent characterization in terms of hydraulic permeability and molecular weight cut-off were performed on the membranes, being the three classified as ultrafiltration membranes. Membranes with coal fly ash and the treated ones with vinyltriethoxysilane showed hydraulic permeability of 154 L/m².h.bar and 148 L/m².h.bar and the ones without the treatment. The membrane with PVP presented a hydraulic permeability of 340 L/m².h.bar, this difference indicates that it possibly has larger pores or a higher porosity. By FTIR analysis, it was possible to identify the characteristic bands of PSU, PVP and coal fly ash, and by SEM it was possible to verify the different morphologies presented by the membranes. The study indicated that it is possible to use fly ash as a pore-forming additive in PSU membranes, which is an important strategy for valuing this by-product, promoting the circular economy.

Keywords: *Fly Ash, Polysulfone membrane, Vinyltriethoxysilane Silane, Inversion Method, Ultrafiltration*