

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LAS MEMBRANAS DE PMMA CON PARTÍCULAS DE GRAFITO OBTENIDAS POR INVERSIÓN DE FASE Y LA POSIBILIDAD DE ADSORCIÓN DE HERBICIDAS

Larissa A B Gomes^{1*}, Washington L F Santos², Fabrício C Tanaka³, Gabriel C Dias³

- 1) Universidad Estadual de Maringá, Campus Regional de Goioerê, Goioerê Departamento de Ciências, PR. Correo electrónico: larissagomeslarissa17@gmail.com
- 2) Universidad Estadual de Maringá, Campus Regional de Goioerê, Goioerê, Departamento de Ingeniería Têxtil, Goioerê, PR.
- 3) Universidad Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, SP, Brasil.

Recibido: Mayo 2023; Aceptado: Junio 2023

RESUMEN

Los altos niveles de contaminación ambiental están relacionados en la mayoría de los casos con la eliminación precaria de los efluentes agroindustriales. La creación de membranas microporosas para el tratamiento adecuado del medio ambiente ha sido muy investigada, debido a su gran variabilidad de aplicaciones. En este trabajo se obtuvieron, mediante el método de inversión de fase, membranas microporosas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), disueltas en dimetilformamida (DMF) con la incorporación de partículas de grafito. Para su caracterización se realizaron mediciones de termogravimetría (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se logró la viabilidad del compuesto para actuar como membrana de adsorción mediante análisis de espectroscopia UV-VIS. Los resultados muestran que los cambios en las curvas TGA y DSC, debido a la presencia de grafito, mantienen la buena morfología del material. También muestra un gran potencial para su uso como membrana de adsorción y eliminación de contaminantes en los efluentes.

Palabras clave: Membranas microporosas, Inversión de fases, PMMA, Grafito.

ABSTRACT

High levels of environmental pollution are in most cases related to the precarious disposal of agroindustrial effluents. The creation of microporous membranes for the proper treatment of the environment has been much researched, due to its high variability of applications. In this work, microporous membranes of poly(methyl methacrylate) (PMMA), dissolved in dimethylformamide (DMF) with the incorporation of graphite particles, were obtained through the phase inversion method. For their characterization, measurements of Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) were performed and the viability of the composite to act as an adsorption membrane was achieved by UV-VIS spectroscopy analysis. The results show that changes in TGA and DSC curves, due to the presence of graphite, maintain the good morphology of the material. It also shows great potential for use as an adsorption membrane and removal of contaminants in effluents.

Keywords: Microporous membranes, Phase inversion, PMMA, graphite.

INTRODUCCIÓN

Las altas tasas de crecimiento de la población mundial está altamente asociada a la elevación de la contaminación del medio ambiente. Esto resulta en el aumento en la búsqueda por nuevas tecnologías que ayuden en el tratamiento de la contaminación de las aguas, del aire y del suelo. Cabe resaltar que estas tecnologías deben atender las necesidades del presente, no comprometiendo el futuro de las próximas generaciones y, de esta manera, provocar los menores impactos ambientales posibles [1-6]

La contaminación de las aguas es, cada vez más, un problema muy grave en el mundo debido a la escasez de este recurso. Este problema es una realidad que se presencia en varios sitios del planeta,

haciendo con que se busquen medidas que eviten el desperdicio. De esta manera, hay una urgencia por la creación de nuevas políticas públicas y tecnologías de tratamiento de las aguas [1-6].

Entre las formas de contaminación, podemos destacar aquellas que se provocan los metales pesados, que causan varios problemas ambientales, como, por ejemplo, alteraciones físico-químicas de las características de las aguas, reduciendo la biodiversidad, debido a los efectos de la contaminación en los seres vivos.

El desarrollo del área de los polímeros en especial en las últimas décadas, han mantenido un crecimiento en la producción de materiales que sean resistentes y apropiados para ser usados como membranas de todos los tipos y formas, adecuándose de esta manera a las exigencias de cada proceso de utilización. Es muy importante considerar no solo el material utilizado, pero también el tipo de procesamiento empleado al momento de creación de las membranas.

Según Habert, Borges y Nobrega [2], las membranas son definidas como “una barrera que restringe total o parcialmente el transporte de una o varias especies químicas presentes en las fases”. En resumen, el proceso de la separación por membranas se presenta como una variación de los procesos de filtración convencionales, donde la membrana selectiva presenta poros de menor tamaño [5].

Al largo de los años, varias técnicas fueron desarrolladas y evaluadas para mejorar la producción de las membranas. De entre ellas, encontramos el método de inversión de fases, siendo este uno de los métodos más utilizados para la obtención de membranas poliméricas porosas [1]. Este proceso emplea el método de precipitación por inmersión donde una solución polimérica es preparada como una película fina y después es sumergida en un baño de una especie química no solvente. La transferencia de masa entre la solución polimérica y el baño no solvente permite que sea llevada a cabo una separación entre las fases, donde una se quedará rica y la otra pobre en polímero [4].

La incorporación de materiales que presenten cargas con carácter adsorbedor, puede aumentar sus áreas de aplicación. Estas cargas, como el grafito y sus alótopos, que son materiales que facilitan los procesos de adsorción, son susceptibles de ser empleados en aplicaciones específicas, por ejemplo, el tratamiento de colorantes textiles [1].

De esta manera, en el presente trabajo, membranas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), con incorporación de grafito, fueron obtenidas por el método de inversión de fase, a través del baño en no solvente. Las membranas fueron caracterizadas por los métodos de TGA y DSC.

EXPERIMENTACIÓN

Materiales. Poli(metacrilato de metilo) (PMMA), con una masa molar del orden de 10^5 g/mol, adquirido de la empresa Sigma Aldrich. El solvente utilizado fue el N,N'-dimetilformamida (DMF), de la empresa LabSynth. El grafito GRAFIMAX CG12 fue cedido por la empresa *Nacional Grafite*[®].

Obtención de las muestras. Las membranas fueron producidas a través del método de inversión de fase. Fueron preparadas soluciones poliméricas de PMMA/DMF con las concentraciones de 10%, 20% y 30% (m/v). Estas membranas fueron producidas a una temperatura de 70 °C, con agitación constante, por aproximadamente 1 hora. En seguida, la solución fue enfriada hasta la temperatura ambiente. Después de alcanzar esta temperatura, fue incorporado el grafito en polvo en las proporciones 10, 20 y 30% (m/m).

Seguidamente, después de la completa disolución del grafito en las soluciones poliméricas, las mismas fueron inmersas en el baño de coagulación conteniendo agua destilada y etanol en la proporción 80:20 (v/v). Las muestras permanecieron en baño de coagulación por 120 horas, para después ser retiradas y secadas a temperatura ambiente. La figura 1 presenta el diagrama de flujo referente al proceso de producción de las membranas. El procedimiento experimental y las caracterizaciones morfológicas se reportan en la primera parte del trabajo [1].

Caracterizaciones. El análisis de termogravimetría (TGA) fue hecho utilizando un equipo de la marca Shimadzu modelo TGA-50, en que las muestras fueron sometidas a una rampa de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de temperatura de 20 a 750 °C en una atmósfera de nitrógeno.

Para el análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) fueron empleado un equipo Shimadzu modelo DSC – Plus 60, con rampa de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de temperatura de 25 a 300 °C en un atmósfera de nitrógeno. El análisis de absorción de espectroscopia UV-VIS fue hecho en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 UV/VIS.

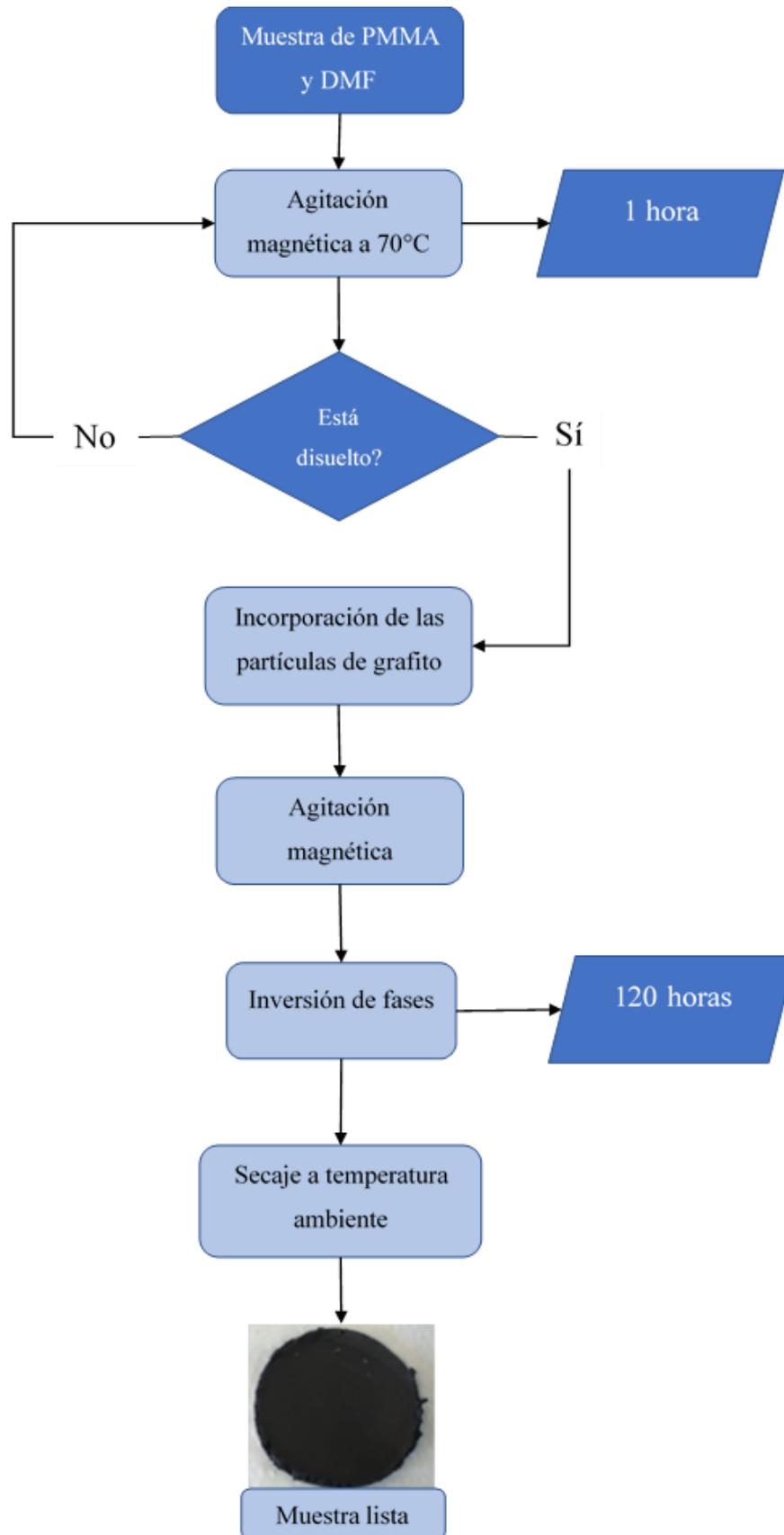


Figura 1. Diagrama de flujo referente al proceso de producción de las membranas de PMMA/DMF con partículas de grafito.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el propósito de investigar la influencia de la incorporación del grafito en el proceso de degradación térmica de la matriz polimérica del PMMA, fueron realizados experimentos de termogravimetría. La figura 2 (a) y (b) presentan las curvas de curva primaria (TGA, termograma convencional) y curva derivada (DTG, termograma diferencial) del PMMA puro y del PMMA dopado con 10, 20 y 30%, respectivamente. Se puede observar en la curva del PMMA puro, dos eventos de pérdida de masa con el incremento en la temperatura, el primero con una T_i cercana a los 265 °C y el segundo con T_i cercana a los 330 °C. Según Ferriol y colaboradores [7] en estos intervalos de temperatura ocurre la separación de grupos vinilo y la segmentación de la cadena polimérica, respectivamente.

Otra característica importante de estos resultados es la reducción de degradación (menor área del pico relacionado al segundo evento térmico) con el aumento de la composición del grafito en la matriz de PMMA. Esta disminución puede indicar que la presencia del grafito puede estar reduciendo la formación de productos provenientes de la segmentación de la cadena de PMMA. Finalmente, se destaca el aumento en el volumen de masa residual en las curvas de TGA con el incremento de la concentración de grafito presente en las muestras, que puede considerarse como evidencia de una correcta incorporación del grafito en la matriz polimérica del PMMA.

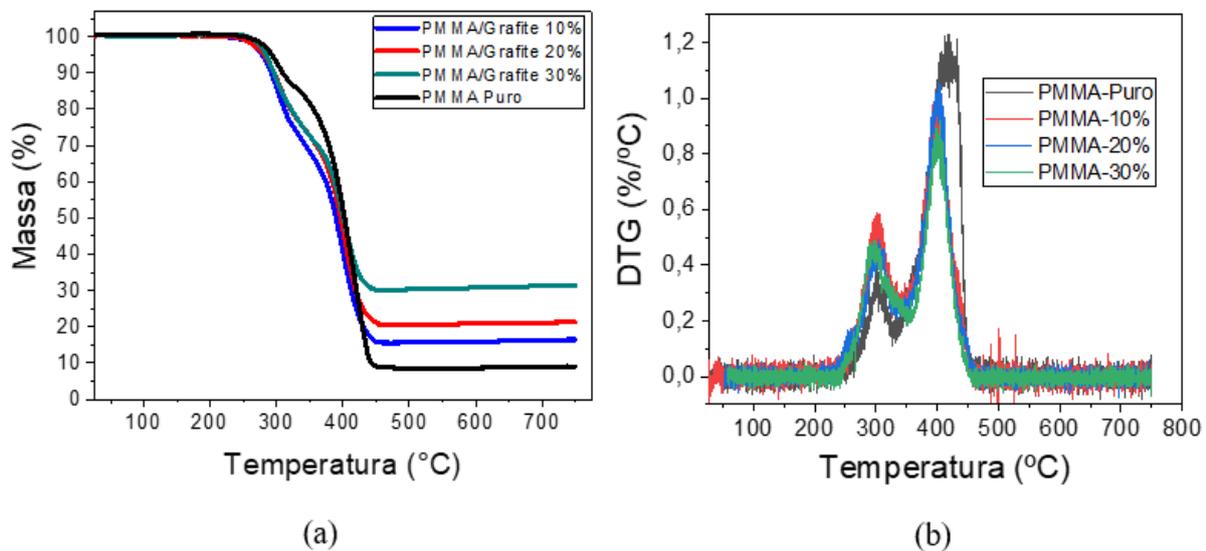


Figura 2. Curvas de TGA (a) e DTG (b) para las muestras de PMMA puro y PMMA conteniendo grafito con concentraciones de 10%, 20% e 30%.

Entretanto, se puede notar que las curvas de TGA y DTG y en los valores de % de pérdida de masa presentada en la Tabla 1, una tendencia de aumento del pico en las curvas de DTG y valores de % de masa perdida con el incremento en la temperatura para el primer evento. Pero, también se puede notar una reducción en los valores % de masa y también una reducción del pico correspondiente al segundo evento. Posiblemente el incremento en la tasa de degradación en el área del pico se presenta debido a superposiciones causadas por la pérdida en la estructura del grafito, ocurren en este intervalo de temperatura, otros fenómenos tales como la resistencia a la degradación térmica del grafito también pueden explicar el decremento en los valores de T_0 y T_{max} del segundo pico.

Tabla 1. Valores de los intervalos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y de T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) de los eventos térmicos observados en las curvas de TGA y DTG de PMMA puro y PMMA con 10, 20 y 30% de grafito.

	T_0-T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	Masa (%)
	1$^{\circ}$ /2$^{\circ}$ pico	1$^{\circ}$ /2$^{\circ}$ pico	1$^{\circ}$ /2$^{\circ}$ pico
0%	265-333/ 333-458	303/ 420	15/70
10%	243-345/345-456	302/400	17/51
20%	235-340/340-464	304/404	26/54
30%	243-353/353-454	293/401	28/43

Para determinar el efecto que la inserción del grafito en las temperaturas de transición de fase y transiciones entálpicas, fueron realizados experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde las curvas obtenidas por estos análisis pueden ser observadas en la Figura 3. Se puede notar que en las cuatro curvas existe la presencia de tres picos endotérmicos que pueden estar relacionados con la evaporación de gases. Siendo el primero correspondiente la evaporación de moléculas de solventes usados durante el proceso de síntesis de los materiales, el segundo puede estar relacionado con la evaporación del solvente y el tercero coincide con el intervalo de temperatura presentado en el primer evento térmico observado en las curvas de TGA, el cual se relaciona directamente con productos de la reacción de degradación.

Otro factor relevante que también merece ser discutido, es el aparente alargamiento de los picos de las muestras que contienen grafito que, en el caso del primer pico, puede estar asociado con una mayor cantidad de solvente que se quedó adherida en la estructura del grafito, y en el caso del tercer pico está directamente asociado con la mayor cantidad de masa perdida por las muestras dopadas, hecho constatado en el análisis de TGA. De esta manera, se puede concluir que los eventos térmicos observados en las curvas de TGA y DSC provocados por la presencia del grafito, comprueban su correcta incorporación en la matriz de PMMA.

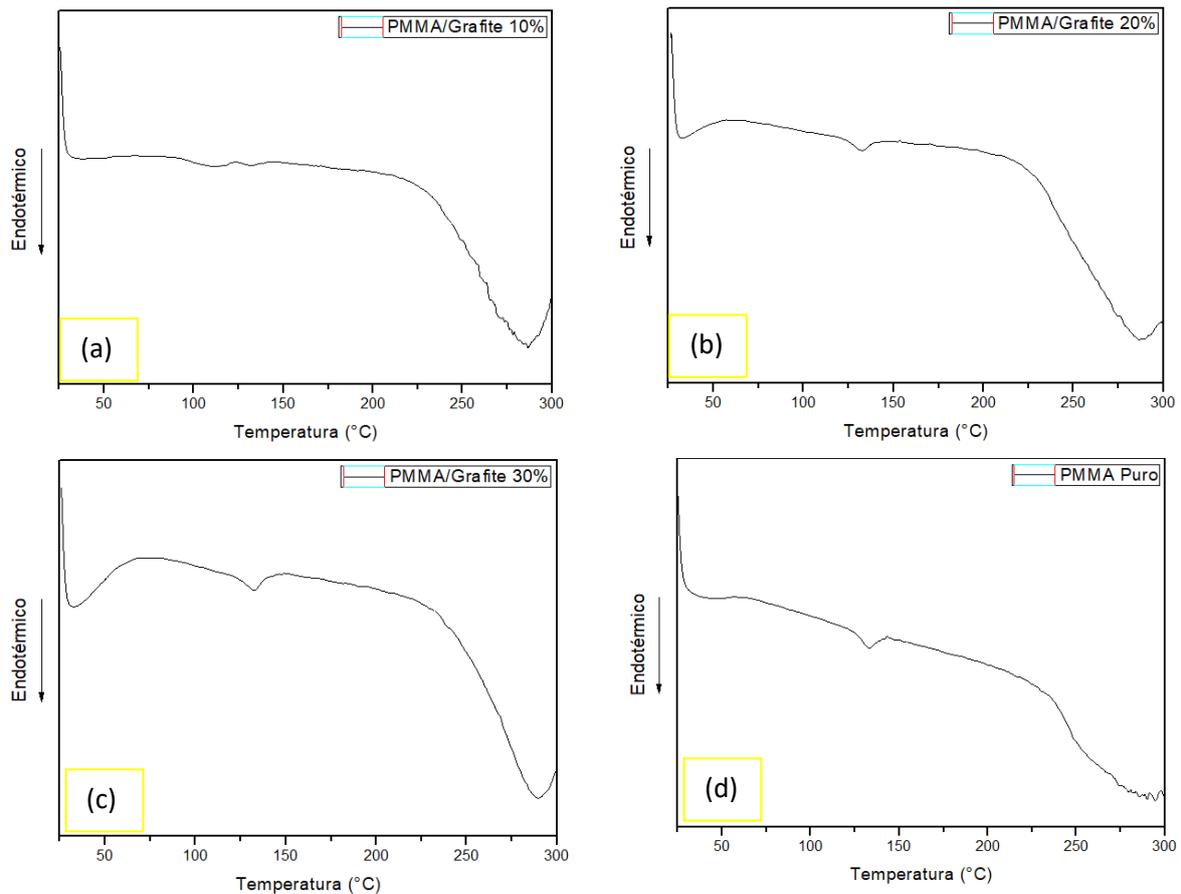


Figura 3. Gráficos de DSC para las muestras de PMMA conteniendo grafito en las concentraciones (a) 10%, (b) 20% y (c) 30%. En la figura (d) se muestra el gráfico de DSC de la muestra de PMMA puro.

Para estudiar la viabilidad de la adsorción de las muestras obtenidas, se realizaron pruebas en muestras que interactúan con *Paraquat*¹, que se trata de un herbicida no selectivo identificado como de gran importancia toxicológica ya que se asocia con altas tasas de letalidad, principalmente debido a insuficiencia respiratoria [8].

¹ El *Paraquat*, cuyo nombre comercial es Gramoxone 200 y la nomenclatura IUPAC es 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloruro, es un viológeno. Es un compuesto de amonio de cuatro años utilizado como herbicida y altamente peligroso para los humanos si es ingerido [9].

Los estudios de sorción de *Paraquat* fueron realizados por medio de la inmersión de las muestras secas (entre 0,8 e 0,9 g) en 20 mL de la solución de *Paraquat* ($\lambda = 257$ nm) con aproximadamente 40 ppm. La sorción del herbicida fué cuantificada con el uso de una curva de calibración ($R^2 = 0,99947$) presentada en la Figura 4, construida a partir de análisis de absorción en el UV-Vis. El porcentaje de *Paraquat* adsorbida de las muestras fue calculada por medio de la ecuación (1).

$$\% \text{ adsorbida} = (C_t/C_0) \times 100 \quad (1)$$

Donde C_t es la concentración de *Paraquat* en el tiempo “t” y C_0 es la concentración inicial del mismo herbicida (*Paraquat*).

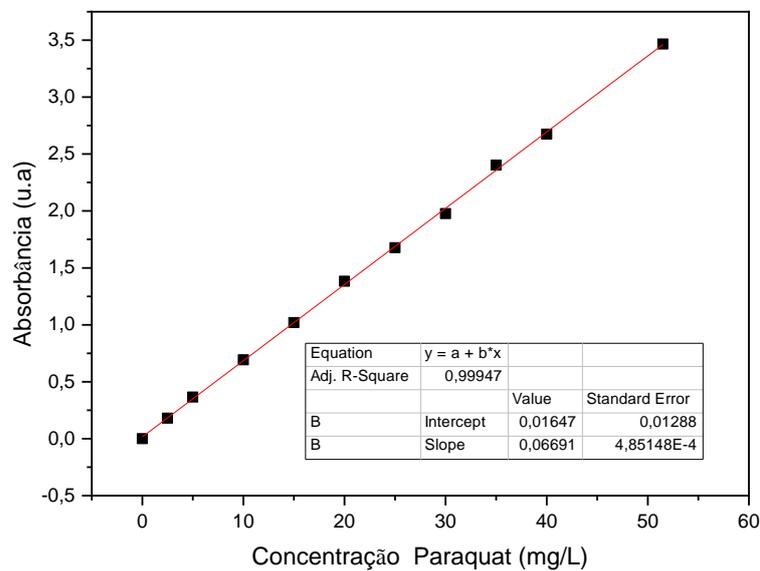


Figura 4. Curva de calibración usada para cuantificar la concentración del *Paraquat* en las soluciones de adsorción estudiadas.

La influencia del grafito, en las propiedades de adsorción del herbicida *Paraquat*, fueron investigadas por medio de la técnica de espectroscopia de absorción en el UV-VIS. Las curvas cinéticas de la concentración de *Paraquat* y el porcentaje de éste adsorbido en función del tiempo por las matrices del PMMA puro y del PMMA con 10, 20 y 30% de grafito, pueden ser observadas en las Figuras 5 (a) y (b), respectivamente.

Se puede identificar que tanto en las curvas de concentración como en las curvas de porcentaje de adsorción en función del tiempo solo la muestra con 30% de grafito fue capaz de adsorber una parte de la cantidad de *Paraquat* disponible en el medio de sorción, cerca de 4,6 ppm o 11,1%. Sin embargo, esa cantidad de *Paraquat* solo fue adsorbida después de 8 horas de inmersión en el medio

de sorción, que posiblemente se pueda atribuir a las débiles fuerzas de atracción entre la matriz del material y las moléculas del herbicida, y que probablemente ocurre de manera predominante sea la de las interacciones físicas de las fuerzas de dispersión en medio de inmersión.

Este fenómeno también puede estar relacionado con el hecho de que la muestra con la mayor concentración de partículas también es la que tiene mayor densidad y con un mayor número de puntos de interacción, condición que sugiere que haya sido la única capaz de eliminar una parte del herbicida del medio. Incluso con pocos grupos o ninguno, la carga iónica como la conferida por los COO- en la estructura del grafito presente puede ofrecer a este material puntos de interacción, además de otras interacciones electrostáticas, donde la atracción del material puede ser establecerse por medio de las fuerzas dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno, favoreciendo de esta manera, un transporte más rápido y un incremento en la cantidad de moléculas de *Paraquat* que pueden ser alojadas en la estructura de estas matrices, sin embargo, de acuerdo a la literatura estos resultados podrían mejorarse con la incorporación de grafeno a través de métodos como el *Hummer* [10].

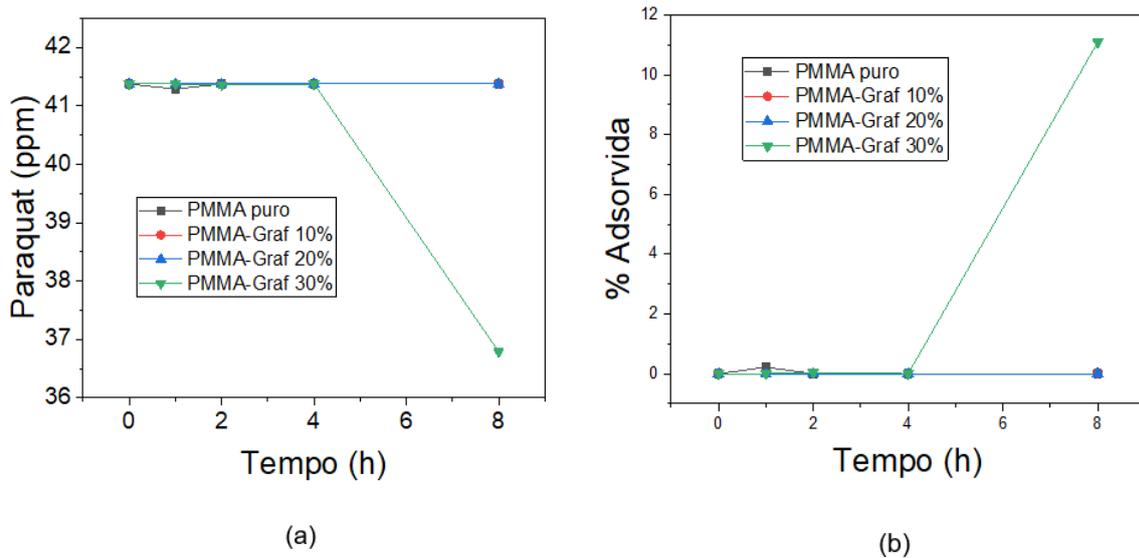


Figura 5. Curvas de porcentaje de adsorción en función del tiempo.

CONCLUSIONES

En esta segunda parte del trabajo, los resultados muestran que las membranas se obtuvieron con éxito al llevar a cabo el proceso de inversión de fase. Para los análisis TGA, los resultados indican que, debido al aumento en el volumen de la masa en las curvas TGA con el aumento del grafito, podemos demostrar un éxito en la incorporación del grafito en la matriz polimérica del PMMA. Además, los análisis de DSC muestran tres picos endotérmicos relacionados con la evaporación de gas.

Por lo tanto, se puede concluir que los cambios observados en las curvas TGA y DSC son causados por la presencia de grafito, asociados con otras técnicas discutidas en este trabajo, verifican la incorporación de grafito en la estructura de PMMA y no dañan la estructura de la matriz polimérica, manteniendo la buena morfología material.

Evidentemente, los análisis de adsorción muestran el material y sus derivaciones, como se propuso en el primer trabajo, como un candidato importante en la eliminación de pesticidas y otros contaminantes. Quizás este sea el resultado más alentador de este trabajo, sin embargo, para trabajos futuros se deben realizar más pruebas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a CAPES, la Fundación FINEP y los otros socios del Campus UNESP de Ilha Solteira-SP.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GOMES LAB, DIAS GC, VISCOSINI RC, SANTOS WLF. *Rev. Iberoam. Polímeros*, **21(1)**, 26-30 (2020).
- [2] AC HABERT, CP BORGES, R NOBREGA. *Processos de separação por membranas*, 1º edición. Rio de Janeiro (Brasil): E-papers, 2006.
- [3] MARCANO DC, KOSYNKIN DV, BERLIN JM, SINITSKII A, Z SUN, A SLESAREV, L B ALEMANY, W LU, J M TOUR. *ACS Nano*, **4(8)**, 4806-4814 (2010).
- [4] MEDEIROS KM, MORAIS DDS, KOJUCH LR, ARAÚJO EM, LIRA HL. *Rev. Elet. de Mat. e Processos*, **8**, 36-43 (2013).
- [5] MORAVIA, WG. “Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas”, Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, Brasil. Universidade Federal de Minas Gerais, de 2010.
- [6] VIEIRA, RS. “Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada”, Tese de Doutorado. Campinas, São Paulo, Brasil. Faculdade de Engenharia Química, de 2008.
- [7] FERRIOL M, GENTILHOMME A, COCHEZA M, OGETB N, MIELOSZYNSKI JL. *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 271–281 (2003).
- [8] NEVES, FF et al. *J Bras Pneumol.*, **36(4)**, 513-516 (2010).
- [9] PARAQUAT DICHLORIDE Disponible em <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0005.htm>, Acceso em 27 de julio de 2020
- [10] DIAS GC, CELLET TSP, SANTOS MC, CARVALHO LC, MALMONGE LF. *Revista Tecnológica*, **29(1)**, 199-216 (2020).