



Desenvolvimento de membranas porosas de nanomateriais de carbono para aplicações em separação gasosa

Development of porous carbon nanomaterial membranes for gas separation applications

Luiz Octávio Minelli¹, Carlos Eduardo Cava²

RESUMO

O estudo de membranas porosas de nanomateriais de carbono, para aplicações em separação gasosa surge da necessidade de filtragem de gases, presentes em diversos ambientes, uma vez que estes gases podem ser prejudiciais à saúde humana. Desses gases, um dos mais prejudiciais à saúde e também um dos mais comuns é o monóxido de carbono (CO), que, se inalado em grandes quantidades, pode causar a morte. A partir desta motivação, surge o estudo apresentado neste documento, que tem como objetivo o desenvolvimento de membranas poliméricas com adição de nanotubos de carbono, que possam ser utilizadas como filtros dessa substância. Para tal, serão feitas diferentes amostras contendo diferentes tipos de materiais (polipropileno e poliuretano) para a membrana polimérica, assim como serão testadas adições de diferentes tipos de nanomateriais (MWCNT – Nanotubos de carbono de parede múltipla, SWCNT – Nanotubos de carbono de parede simples, e Óxido de grafeno). Depois destes testes, será feita a caracterização das amostras, por meio de diferentes técnicas (UV-VIS, TGA, MEV e FTIR) e o teste da eficácia dos filtros desenvolvidos.

PALAVRAS-CHAVE: Filtragem de gases; Membranas porosas; Monóxido de carbono; Nanomateriais de carbono; Nanotubos de carbono.

ABSTRACT

The study of porous membranes made of carbon nanomaterials for gas separation applications arises from the need to filter gases in various environments, as these gases can harm human health. Among these gases, one of the most harmful to health and also one of the most common is carbon monoxide (CO), which, when inhaled in large quantities, can be fatal. Based on this motivation, the study presented in this document aims to develop polymeric membranes with the addition of carbon nanotubes that can be used as filters for this substance. To achieve this, different samples will be prepared using different types of materials (polypropylene and polyurethane) for the polymeric membrane, and various types of nanomaterials (MWCNT - Multi-Walled Carbon Nanotubes, SWCNT - Single-Walled Carbon Nanotubes, and Graphene Oxide) will be tested as additives. After these tests, the samples will be characterized using various techniques (UV-VIS, TGA, SEM, and FTIR), and the effectiveness of the developed filters will be evaluated.

KEYWORDS: Gas filtration, Porous membranes; Carbon Monoxide; Carbon nanomaterials; Carbon nanotubes.

INTRODUÇÃO

Filtros estão presentes em diversas atividades do dia-a-dia, tanto nas mais simples, como na preparação de um café, como em atividades mais complexas, como na filtragem de gases, em laboratórios e indústrias.

Dessa forma, de maneira geral, os filtros têm por objetivo básico a separação de substâncias e, em torno disso, estuda-se muito acerca do desenvolvimento e da aprimoração desses utensílios, para filtragens cada vez mais efetivas. Como é o caso do

¹ Bolsista da Fundação Araucária. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: luizminelli@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2265551820553867>.

² Docente no Curso de Engenharia de Materiais/DAEMA. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: carloscava@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2534829129105740>



estudo apresentado neste documento, que faz a junção de nanomateriais de carbono com membranas poliméricas para a obtenção de filtros de elevada capacidade de filtragem.

Acerca dos nanomateriais, em especial sobre os nanotubos de carbono, é válido destacar que estes são sintetizados a partir do grafeno, possuindo uma estrutura configurada em duas dimensões 2:D, sendo uma camada de grafite com espessura de um átomo (diâmetro do átomo de carbono) e constituído de rede hexagonal [1]. Além disso, dependendo da orientação, eles são classificados em nanotubos de parede simples e em nanotubos de parede múltipla [2].

Dessa forma, os filtros desenvolvidos neste projeto têm sua aplicação voltada à adsorção de gases, principalmente à adsorção de monóxido de carbono, o CO, gás oriundo da queima incompleta e muito prejudicial à saúde humana, podendo ser responsável pela morte por asfixia, se inalado em grandes quantidades.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos, foram utilizados nanotubos de carbono de carbono de parede múltipla (MWCNTs), com pureza maior que 90%, além de água destilada, Triton X [3], como surfactante, membranas de polipropileno branco e tiras do filtro automotivo, da marca WEGA, modelo AKX 35323, de poliuretano.

Para a fabricação dos filtros, é necessária uma boa dispersão do material nanométrico, bem como uma deposição deste na membrana polimérica, pois dessa forma, haverá uma maior área superficial ocupada e uma boa aderência à membrana. Dessa forma, a fabricação dos filtros é dividida em duas etapas: a dispersão e a deposição dos materiais nanométricos.

Para a primeira etapa, foi necessário descobrir qual concentração de surfactante apresentaria a melhor dispersão e, para isso, foram formuladas 5 amostras contendo a mesma concentração de MWCNTs e cada uma delas com concentrações diferentes de surfactante. Além disso, cada amostra foi agitada em uma banheira ultrassônica [4], pelo mesmo período.

Após a formulação das amostras, foi observada a taxa de deposição do material por meio de análises periódicas de UV-Vis, sendo a última delas realizada 72 h depois da agitação.

Depois de uma análise acerca das amostras supra citadas, a que apresentou a menor taxa de decantação do material nanométrico, ou seja, a que manteve este material disperso por mais tempo, possibilitou a eleição da melhor concentração de surfactante para o objetivo do projeto.

Dessa forma, após a conclusão da primeira etapa do projeto, iniciou-se a segunda etapa, que consistia na escolha da melhor técnica de deposição do material nanométrico na membrana polimérica. Ou seja, aquela que resultaria na maior quantidade de material depositado.

Para esta etapa, foram utilizadas quatro técnicas diferentes de deposição: Deposição por vácuo [5]; Deposição por drop-casting; Deposição por spray [6]; Deposição por gravidade.

A deposição por vácuo consiste na utilização de um aparelho composto por 3 elementos, sendo o primeiro, um recipiente que recebe a dispersão contendo o nanomaterial, o segundo é uma peça de encaixe que possibilita o acoplamento entre o recipiente já descrito e o terceiro elemento: Um recipiente cujo formato se assemelha a um



vaso, que, além de possuir a abertura na parte superior, onde há o acoplamento das peças, possui um suporte para uma conexão de mangueira, por onde é retirado o ar, para a promoção do vácuo.

Nesta técnica, a membrana polimérica é posicionada entre o recipiente superior (que recebe a dispersão) e a peça de acoplamento. Dessa forma, depois de preenchido o recipiente superior com a dispersão, uma bomba de vácuo faz a retirada do ar do recipiente inferior por uma mangueira, fazendo com que a dispersão passe pela película polimérica depositando apenas o material nanométrico.

A técnica de deposição por drop-casting consiste na separação de um certo volume da dispersão de nanotubos, com o auxílio de uma pipeta graduada e, em seguida, da deposição deste volume em uma placa de petri que contém a membrana polimérica. Por fim, o conjunto composto pela placa de petri e a membrana polimérica contendo a dispersão depositada é levado à estufa, a uma temperatura de 100°C e espera-se pela evaporação do surfactante e da água, de modo que, na membrana, permaneça apenas o material nanométrico.

A técnica de deposição por spray utiliza de uma pistola de ar que possui um reservatório, que é preenchido com um certo volume de dispersão e um suporte para a uma conexão de mangueira. Neste suporte, é acoplada uma mangueira para a passagem de ar comprimido, responsável pela liberação do conteúdo presente no reservatório pelo bico da pistola, após o acionamento do gatilho.

Após o acionamento do gatilho, há a deposição do conteúdo do reservatório em uma placa de petri, que está sob aquecimento e contém a membrana polimérica. Por fim, após o esvaziamento do reservatório, a placa contendo a membrana polimérica e o volume de dispersão depositado, é levado à estufa, a uma temperatura de 100°C, para a evaporação da água e do surfactante, restando apenas o nanomaterial sobre a membrana polimérica.

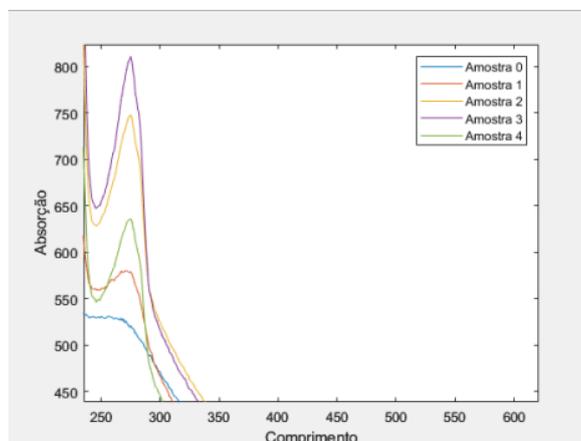
Por fim, a deposição por gravidade funciona de maneira bem semelhante à deposição por vácuo, pois utiliza do mesmo equipamento. A grande diferença está no fato de esta técnica não fazer uso do vácuo para a passagem da dispersão pela membrana polimérica. Neste caso, após o preenchimento do recipiente superior, há a espera da passagem do volume da dispersão pela membrana, que passa em função da ação da gravidade. Dessa forma, conforme a dispersão passa pela membrana, há a deposição do material nanométrico e a água e o surfactante preenchem o reservatório inferior. Depois disso, a membrana polimérica, que agora contém os nanotubos, é levada à estufa a uma temperatura de 100°C, para a evaporação da água e o surfactante restantes.

Depois de realizadas as deposições, foram feitas caracterizações acerca da superfície das membranas, utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos, bem como as discussões acerca destes.

Gráfico 1 - Gráfico de UV - Vis com os espectros da análise realizada 72 h depois da dispersão, com os espectros de todas as amostras juntos



Fonte: Autoria própria.

Acerca do gráfico acima, é válido destacar que a Amostra 0 possuía uma concentração de 0,0% de surfactante, a Amostra 1: 0,1%, a Amostra 2: 0,3%, a Amostra 3: 0,5% e a Amostra 4: 0,7%. Além disso, observando as curvas acima, é possível notar que a Amostra 3 apresentou o maior pico de absorção, dentre as amostras, no intervalo de comprimento de onda analisado. Esse resultado foi constante em todas as análises, o que garantiu à Amostra 3, o título de amostra com a melhor concentração de surfactante, dentre as amostras analisadas e, por isso, foi eleita como ideal.

Após a análise dos resultados das concentrações de surfactante, foi necessário testar diferentes técnicas de deposição do material.

Figura 1 - Membrana de polipropileno, após deposição por gravidade



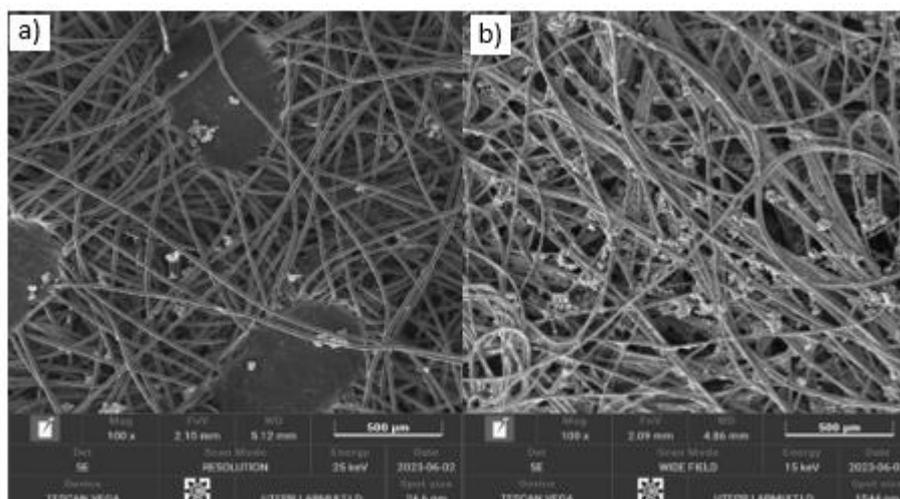
Fonte: Autoria própria

Acerca das técnicas de deposição testadas, foram obtidos os seguintes resultados: A técnica de deposição por vácuo promoveu quase nenhuma deposição de nanomaterial na membrana polimérica, a técnica de deposição por spray promoveu uma maior deposição de nanomaterial, ainda que bem baixa e certa homogeneidade na distribuição deste sobre a membrana polimérica. Já a técnica de drop-casting promoveu a deposição de uma quantidade maior de material, mas apresentou uma grande irregularidade de distribuição. Por fim, a deposição por gravidade foi a técnica que apresentou a melhor relação entre

quantidade e distribuição de material depositado e, por isso, foi eleita a técnica mais adequada para o projeto.

Analisando a imagem acima (Figura 1), é possível observar que a técnica por gravidade promoveu deposição de material nanométrico e distribuição deste pela superfície da membrana polimérica. No entanto, a quantidade de material aderida à superfície da membrana estava muito abaixo da quantidade desejada e, por isso, optou-se pela substituição do material da membrana. Dessa forma, ao invés de uma membrana de polipropileno, passou-se a utilizar uma membrana de poliuretano, cuja densidade de fibras é muito maior.

Figura 2 – a) Membrana de polipropileno com nanotubos de carbono de parede múltipla; b) Membrana de poliuretano com nanotubos de carbono de parede múltipla.



Fonte: Autoria própria

Analisando a imagem acima (Figura 2), é possível observar a grande diferença de densidade entre o polipropileno e o poliuretano e, conseqüentemente, a quantidade de material depositado, o que justifica e evidencia o porquê da troca de material.

CONCLUSÃO

O projeto ainda não foi concluído, pois os filtros desenvolvidos ainda tiveram sua eficiência testada e, para isso, está sendo desenvolvido um sistema de monitoramento de gás, com o auxílio da plataforma Arduino e com um sistema de emissão controlada de monóxido de carbono, que possibilitarão a observação da adsorção desse gás, pelos filtros.

Além disso, serão feitas também análises termogravimétricas dos materiais desenvolvidos e novas formulações, utilizando diferentes tipos de nanomateriais, não só nanotubos de carbono de parede múltipla.

Apesar de não finalizado ainda, em virtude das informações supra exibidas, pode-se afirmar que o estudo tem mostrado bons resultados e caminha para sua conclusão esperada.



Agradecimentos

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio e participação de várias pessoas e instituições.

Dessa forma, agradeço primeiramente ao meu professor e orientador Carlos Eduardo Cava, pela oportunidade de desenvolver o projeto e pelos conselhos.

À instituição UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná), por disponibilizar suas instalações e à Fundação Araucária, pela bolsa, pois sem elas, não seria possível a realização desta pesquisa.

Aos companheiros de laboratório e aos técnicos do Laboratório Multiusuário do campus de Londrina, pelo auxílio com o desenvolvimento da pesquisa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

[1] CARDOSO, Eliton Ricardo. Nanotubos de carbono decorados com óxido de ferro aplicados a sensores de gás. 2018. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018. Acesso em: 24 out. 2023.

[2] OLIVEIRA, Thiago M. B. F.; MORAIS, Simone. New Generation of Electrochemical Sensors Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Appl. Sci.*, v. 8, n. 10, p. 1925, out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app8101925>. Acesso em: 24 out. 2023.

[3] COLINDRES, Selene Irais. INFLUENCIA DE LA DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LA DETECCIÓN DE OZONO. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, mai. 2019. Disponível em: <http://rmiq.org/iqfvp/Numbers/V18/No1/Mat128.pdf>. Acesso em: 24 out. 2023.

[4] del Bosque, A.; Sánchez-Romate, X.F.; Sánchez, M.; Ureña, A. Easy-Scalable Flexible Sensors Made of Carbon Nanotube-Doped Polydimethylsiloxane: Analysis of Manufacturing Conditions and Proof of Concept. *Sensors* 2022, 22, 5147. <https://doi.org/10.3390/s22145147>. Acesso em 24 out. 2023.

[5] BROCHOCKA, Agnieszka et al. Chemosensitive Thin Films Active to Ammonia Vapours. *MDPI*, abr. 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/21/9/2948>. Acesso em: 18 set. 2023.

[6] Pyeong-Su Shin *et al*, Evaluation of dispersion of MWCNT/cellulose composites sheet using electrical resistance 3D-mapping for strain sensing. *IOPSCIENCE*, jun. 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2631-6331/ab972f>. Acesso em: 24 out. 2023.