





MATERIAIS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS POR INVERSÃO DE FASES

José Everton Soares de Souza ¹ Kênia Kelly Freitas Sarmento ² Carlos Antônio Pereira de Lima ³ Keila Machado de Medeiros ⁴

INTRODUÇÃO

De maneira geral, membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT; BORGES e NOBREGA, 2006).

A utilização dos processos de separação por membranas depende de sua área de aplicação como nas indústrias químicas, farmacêuticas, tratamento de águas e efluentes, medicina, entre outras. Os processos que utilizam membranas variam de: microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa, diálise, eletrodiálise, permeação de gases e pervaporação (BAKER, 2004; SINGH, 2006).

Os materiais e os métodos empregados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel determinante nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações). As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil do que as membranas orgânicas. Entretanto, em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos (WANG et al., 2019; BAKER, 2004).

Os materiais poliméricos para membranas de microfiltração cobrem uma faixa muito ampla de materiais, os materiais hidrofílicos típicos são: polissulfona, poliétersulfona, celulose, acetato de celulose, poliamida, poliimida, polieterimida e policarbonato entre outros materiais. O uso de membranas microfiltração é a separação quantitativa de matéria suspensa

¹ Mestrando do Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB - PB, everton_g3@hotmail.com; ² Mestrando do Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB - PB,

² Mestranda do Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, <u>kenia.sarmento@aluno.uepb.edu.br</u>;

³ Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB - PB, <u>caplima@uepb.edu.br</u>; Professor da UEPB – PB.

⁴ Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB - BA, keilamedeiros@ufrb.edu.br.





de líquido ou gases em um tamanho que varia entre $0.1-10~\mu m$ (KHULBE, FENG e MATSUURA, 2008).

A técnica de inversão de fases se apresenta como uma das técnicas mais utilizadas e versáteis para produção de membranas poliméricas assimétricas (SHABAN et al., 2015; FATHOLLAH, 2014). Basicamente, na inversão de fases, o polímero é modificado, do estado de solução para o sólido. Este método permite uma grande variação morfológica, a depender do solvente e do não solvente utilizado (KAUSAR, 2017).

As membranas mais utilizadas são produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polietersulfona, poliacrilonitrila, polisulfonas, entre outros (GEBRESLASE, BOUSQUET e BOUYER, 2018).

As membranas híbridas tem capacidade de combinar os componentes inorgânicos e orgânicos durante a formação ou polimerização da membrana, oferecendo vantagens em relação ao tratamento de águas e efluentes (GOHIL e RAY, 2017). Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo estudar os tipos de materiais utilizados na obtenção de membranas microporosas pela técnica de inversão de fases.

METODOLOGIA (OU MATERIAIS E MÉTODOS)

Para elaboração deste trabalho utilizou-se livros, artigos científicos específicos nacionais e internacionais, dentro da temática publicada nos últimos anos. Além do embasamento teórico, foi levado em consideração o conhecimento da relação entre o método escolhido para a obtenção das membranas, apresentando o estudo dos principais materiais utilizados para obtenção de membranas poliméricas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Asghar et al. (2018) analisaram uma membrana de celulose / poli (fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) porosa e estruturada em favo de mel é preparada através de um método de inversão de fase fácil e ecológico usando glicerol como agente formador de poros. O acetato de celulose, a fonte da celulose, é facilmente convertido em celulose por hidrólise na presença de hidróxido de lítio. Devido à sua microestrutura única, a membrana de celulose / PVDF-HFP oferece várias vantagens, incluindo alta porosidade, elevada absorção de eletrólitos, alta condutividade iônica e ampla janela eletroquímica (5,35 V). Comparado com o separador convencional de polipropileno (PP) e





membrana PVDF-HFP, a membrana desenvolvida neste trabalho permite maior capacidade de descarga, maior número de transferência de íon-lítio (0,89) e melhor desempenho de taxa, que é capaz de manter uma alta capacidade de descarga de 136 mAh g⁻¹ a 8 C, usando LiCoO₂ como cátodo e metal Li como ânodo. Além disso, as baterias baseadas em membrana de celulose / PVDF-HFP exibem desempenho de ciclo superior que pode manter 91,7% da capacidade após 100 ciclos a 0,2 C. Os resultados de caracterização e teste de bateria demonstram que a membrana é altamente compatível com baterias de íon de lítio.

Tian et al. (2019) estudaram uma membrana de eletrólito à base de mistura de polimetacrilato de metila (PMMA) modificada com paligorsquita orgânica (p (OPalMMA) / poli (fluoreto de vinilideno)) (PVDF) foi preparada por meio da técnica de inversão de fase. As propriedades físicas e eletroquímicas da membrana da mistura foram investigadas por XRD, SEM, teste de tração e estação de trabalho eletroquímica. Os resultados mostraram que o PVDF pode melhorar significativamente a resistência mecânica. A fase de cristal do PVDF desapareceu após a mistura. A porosidade e condutividade iônica da membrana p (OPal-MMA) / PVDF foi de 57,73% e 4,93 × 10⁻³ S / cm, respectivamente. A janela de estabilidade eletroquímica de Li / gel B-PVDF eletrólito / célula SS foi estável até 4,7 V (vs. Li + / Li), e o célula de Li / gel B-PVDF 43% eletrólito / LiFePO₄ exibiu bom desempenho de ciclagem e a eficiência coulômbica foi mantida acima de 98,5% durante todo o processo de ciclagem.

Amini et al. (2020) estudaram membranas de nanocompósitos de poliamida/ZnO pela técnica de inversão de fases. O método de polimerização interfacial foi utilizado para a preparação dos nanocompósitos. O efeito da introdução das nanopartículas de ZnO foi estudada por FTIR, MFA e MEV. Além disso, o fluxo de água e a hidrofilicidade das membranas foram investigadas usando uma solução de cloreto de sódio e AC, respectivamente. A partir dos resultados foi constatado que ocorreu um aumento notável na hidrofilidade, porosidade e no fluxo de água das membranas, após a adição de ZnO. Por outro lado, quanto maior o percentual de ZnO menor foi o ângulo de contato obtido. Todas as membranas de nanocompósitos com destaque para a de 0,5% de ZnO exibiram um alto desempenho se comparado com a membrana de PA, evidenciando assim, que estas membranas apresentaram potencial para a dessalinização de águas.

Marbelia et al. (2020) estudou um novo método para preparar membranas padronizadas de folha plana usando uma faca padronizada combinada com um processo de inversão de fase modificado. Depois de moldar a solução de polímero, ele modelou a faca para moldar a superfície superior no padrão desejado. O não solvente é pulverizado







imediatamente após a passagem da faca para solidificar rapidamente o polímero e preservar o padrão. Para construir a faca padronizada, diferentes materiais e técnicas foram avaliados: (1) uma faca de alumínio moldada por micromaquinagem de descarga elétrica, (2) uma faca de gesso moldada por impressão 3D à base de pó e (3) uma resina acrilato, moldada por fotopolimerização impressão 3D (estereolitografia). Como tal, a substituição do contato convencional de não solvente na inversão de fase por meio de imersão por pulverização já aumentou a permeação da membrana, mas um aumento adicional significativo de permeação resultou do aumento da área de superfície realizado através da padronização. Uma viscosidade mínima da solução de fundição de cerca de 7,5-10 Pa.s foi necessária para realizar padrões bem pronunciados na membrana, conforme selecionado para poliacrilonitrila e acetato de celulose, ambos dissolvidos em dimetilsulfóxido e usando água como não solvente.

Deng e Li (2021) desenvolveram um método de mistura modificado que incorpora a precipitação acionada por água (assemelha-se à inversão de fase) dos nanomateriais de Fluoreto de polivinilideno na inversao fase. Membranas de nanocompósito de oxicloreto de bismuto /PVDF (BiOCl) foram preparadas por dissolução de KCl e Bi (NO₃) 3 na solução de PVDF para permitir a precipitação simultânea de PVDF e BiOCl hidrofílico em o banho de coagulação. As caracterizações demonstraram que as membranas de nanocompósitos são superhidrofílicas, atribuída principalmente à precipitação preferencial de superfície de BiOCl. Os resultados da filtração de fluxo cruzado mostraram que o membrana nanocompósita teve um fluxo de água pura de 854 L m⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹(LMHB) e uma separação de ácido húmico fluxo de 780 LMHB, muito superior a 377 e 240 LMHB da membrana simples. Para albumina de soro bovino Separação (BSA), a membrana nanocompósita alcançou um fluxo de estado quase estacionário de 370 LMHB e uma rejeição proporção de ~ 90% durante três ciclos de teste. Em contraste, a membrana simples hidrofóbica foi severamente contaminada por BSA, evidenciado por índice de rejeição inferior a 40%. Propusemos um novo mecanismo que ilustrou os efeitos dainterações proteína-membrana e hidrodinâmica de filtração que explicaram bem os resultados da filtração. A membrana nanocompósita também possuía uma capacidade 3 vezes maior de adsorção de Cr (VI) do que a membrana simples. Estes resultados sugerem que este método de inversão de fase de mistura modificado poderia fabricar nanocompósitos membranas com grande capacidade de separação e anti-incrustação e multifuncionalidade.





CONSIDERAÇÕES FINAIS

A inversão de fases se apresenta como uma técnica bastante utilizada para a produção de membranas microporosas poliméricas e híbridas. Aliada a esse fato, percebemos que inúmeros materias como poliacrilonitrila, acetato de celulose, fluoreto de polivinilideno e poliamidas são utilizados na obtenção de membranas poliméricas para várias aplicações de separações. Portanto, percebemos que estudos recentes apresentam oportunidades de aperfeiçoamento desta técnica com a adição de nanopartículas inorgânicas em soluções poliméricas para obter membranas híbridas que é uma alternativa para a melhoria de propriedades físico-químicas, apresentando bom desempenho em diferentes processos de separação e na dessalinização de águas salobras e salinas.

Palavras-chave: Membranas poliméricas, nanopartículas, híbridos, Inversão de fases.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

AMINI, M.; SEIFI, M.; AKBARI, A.; HOSSEINIFARD, M. Polyamide-zinc oxide-based thin film nanocomposite membranes: towards improved performance for forward osmosis. **Polyhedron**, v. 179, p. 1-18, 2020.

ASGHAR, M. R.; ZHANG, Y.; WU, A.; YAN, X.; SHEN, S.; KE, C.; ZHANG, J.Preparation of microporous Cellulose/Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) membrane for lithium ion batteries by phase inversion method. **Journal of Power Sources**, v. 379, p.197–205, 2018.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2 ed. Menlo Park: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

DENG, W.; LI, Y. Novel superhydrophilic antifouling PVDF-BiOCl nanocomposite membranes fabricated via a modified blending-phase inversion method. **Separation and Purification Technology**, v. 254, 2021.

FATHOLLAH, P.; MORTAZAVI. Y., JAFARI. S. H.; KHODADADI. A. Combination of plasma functionalization and phase inversion process techniques for efficient dispersion of





MWCNTs in polyamide 6: assessment through morphological, electrical, rheological and thermal properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, p. 632-638, 2015.

GEBRESLASE, G.A.; BOUSQUET, G.; BOUYER, D. Review On Membranes For The Filtration Of Aqueous Based Solution: Oil In Water Emulsion. **Journal of Membrane Science & Technology**, v. 8, p. 1-16, 2018.

GOHIL, J. M.; RAY, P. A Review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: potential for water treatment and desalination. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 159-182, 2017.

HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

KAUSAR. A. Phase inversion technique-based polyamide films and their applications: a comprehensive review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, p. 1421-1437, 2017.

KHULBE, K.C.; FENG, C.Y.; MATSUURA, T. Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy. Ottawa: Spring, 2008.

MARBELIA, L.; ILYASA, A.; DIERICK, M.; QIAN, J.; ACHILLE, C.; AMELOOT, R.; VANKELECOM, I. F.J. Preparation of patterned flat-sheet membranes using a modified phase inversion process and advanced casting knife construction techniques. **Journal of Membrane Science**. v.579, 2019.

SHABAN, M.; ABDALLAH, H.; SAID, L.; HAMDY, H. S., ABDEL, K. A. Titanium dioxide nanotubes embedded mixed matrix PES membranes characterization and membrane performance. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 307-316, 2015.

SINGH, R. Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems, Design and Operations. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

TIAN, L.; WANG, M.; XIONG, L.; HUANG, C.; GUO, H.; YAO, S.; ZHANG. H.; CHEN, X.; Preparation and performance of p(OPal-MMA)/PVDF blend Polymermembrane via phase-inversion process for lithium-ion batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 839, p. 264-273, 2019.

WANG, H. H; JUNG, J. T; KIM, J. F; KIM, S; DRIOLI, E; LEE, Y. M. A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS). **Journal of Membrane Science**. v. 574., p. 44-54, 2019.

YADAV, N.; MISHRA, K.; HASHMI, S. A. Nanozirconia polymer composite porous membrane prepared by sustainable immersion precipitation method for use as electrolyte in flexible supercapacitors. **Materials Today Communications**, v. 25, 2020.