

ADIÇÃO DE CLORETO DE POTÁSSIO PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS

Aline Florindo Salviano^{1*}; Bruna Aline Araújo¹; Edson Antônio dos Santos Filho¹; Edcleide Maria Araújo¹; Keila Machado de Medeiros¹

¹Universidade Federal de Campina Grande; *alineflorindo@outlook.com

Introdução

Os processos de separação por membranas (PSM) utilizam como barreira seletiva membranas sintéticas e, por meio deste processo, é possível separar, concentrar e purificar substâncias, na qual estes tipos de membranas surgem como uma alternativa de se obter características semelhantes às membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006).

A inversão de fases é o método mais utilizado para obtenção de membranas poliméricas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e posterior precipitação em um banho de não-solvente (GARCIA-IVARS, WANG-XU e IBORRA-CLAR, 2017).

A implementação de tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de águas são os caminhos para minimizar os impactos causados ao meio ambiente e melhoria dos recursos hídricos e, conseqüentemente, econômico e social de uma região. Uma tendência mundial é o desenvolvimento de processos que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reciclo de água de processo, minimizando o gasto energético e a emissão de efluentes (BARCELLOS e HENTZ, 2015). Sendo o desenvolvimento de membranas poliméricas uma alternativa para tratar efluentes líquidos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver membranas assimétricas pela adição de cloreto de potássio para o tratamento de águas.

Metodologia

Materiais

A argila utilizada para obtenção dos nanocompósitos foi a argila Brasgel PA, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada em Campina Grande-PB. A capacidade de troca de cátions (CTC) é de 90meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), com abertura de 74µm, passada em peneira ABNT n° 200.

A poliamida 6 B300 da Polyform, com viscosidade média que varia entre 140-160 mL/g sob a forma de grânulos de coloração branca foi utilizada como matriz polimérica.

O ácido fórmico PA com 98% de pureza, com massa molar média de 46,03 g/mol, fabricado pela Neon, foi utilizado como solvente para dissolver o polímero e os nanocompósitos para obtenção das membranas.

O sal utilizado como aditivo foi o cloreto de potássio (KCl) P.A, com massa molar média de 74,5513 g/mol, fabricado pela Vetec. Foi adicionado 20% de KCl nas membranas com o tempo de exposição de 180s antes da precipitação.

Métodos

Preparação das Membranas

Antes de iniciar a preparação das membranas, a poliamida 6 pura e seus respectivos nanocompósitos com 1, 3, 5% em peso de argila, foram dissolvidas em ácido fórmico. As soluções preparadas foram espalhadas, através de bastões de vidro com espaçamento de 0,1 mm, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de não-solvente (água destilada), na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas.

As membranas permaneceram no banho até que a precipitação fosse concluída. Logo após, as mesmas foram removidas das placas, lavadas com água destilada e posteriormente, submersas em uma mistura de 20% de glicerina com 80% de água destilada. As membranas utilizadas para realizar o ensaio de medidas de fluxo permaneceram submersas na mistura de água destilada com glicerina até que efetivamente fosse realizado o ensaio. Por fim, foram secas à temperatura de 26°C e umidade relativa de 51%. O objetivo do armazenamento em água com glicerina foi para evitar o colapso dos poros devido às forças capilares existentes para a secagem em água.

Caracterização dos Materiais

Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX da argila e das membranas polimérica e híbridas foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação Cu- α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 1,5° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. A argila bentonítica foi caracterizada na forma de pó, enquanto que as membranas foram caracterizadas na forma de filmes finos. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise da argila por FTIR foi realizada em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} do Laboratório de Desenvolvimento de Biomateriais da UAEMa/UFCG. As amostras da argila foram caracterizadas na forma de pó.

Ângulo de Contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas pelo método da gota cativa para quantificar o ângulo de contato (θ) das membranas obtidas, através da análise de imagem no programa Angle Calculator de um equipamento de Ângulo de Contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO. Neste método, o Phoenix 50 foi posicionado diretamente em cima da superfície a ser analisada. Uma gota de água de aproximadamente 5 μL de volume é colocada manualmente de forma suave sobre a superfície das membranas que tiveram seus ângulos medidos. Foram registradas 20 imagens de uma mesma gota dispostas sob as superfícies das membranas para obtenção da média dos ângulos obtidos em um período de 200 segundos. Esta análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da UAEMa/UFCG.

Resultados e discussão

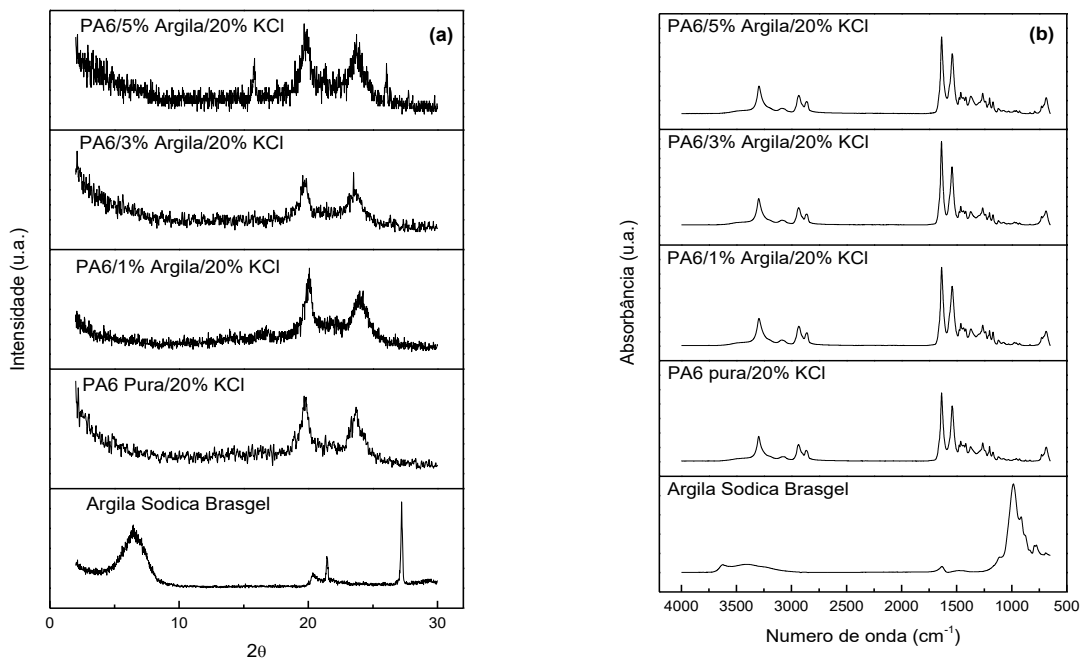
O difratograma da argila ilustrado na Figura 1 (a) apresenta picos característicos de bentoníticas contendo materiais acessórios, como caulinita (C) e quartzo (Q), no intervalo de 18-27°, e também um pico em 5,93° indicando a distância interplanar basal d_{001} de 14,95 Å, que é característico da montmorilonita (M) contendo íons Na^+ na estrutura com uma pequena hidratação. Este resultado foi reportado por Souza Santos (1992).

Observou-se ainda o surgimento de um ombro na faixa de 3,5 e 4,0°, o que se deve a uma provável intercalação parcial das lamelas da argila. A intensidade deste ombro deve ser proporcional ao aumento do percentual de argila adicionado na membrana de poliamida, assim como foi observado por Medeiros (2014). Porém, como pode ser observado na amostra de PA6/1% argila/20% KCl, o ombro foi menor que a amostra pura, sendo tal efeito provavelmente advindo do equipamento que realizou a varredura.

Para o difratograma com 5% de argila, são evidentes dois picos em 16 e 26°, relacionados à recristalização da PA6 como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico e ao elemento quartzo da argila, respectivamente.

A Figura 1 (b) apresenta os espectros na região do infravermelho (FTIR) da argila sódica e das membranas de PA6 e dos seus nanocompósitos. Nos espectros de FTIR da argila bentonítica é possível observar a presença da hidroxila em 3.600 cm^{-1} , assim como, uma banda em 1.650 cm^{-1} , característica da água adsorvida; outra banda em 1000 cm^{-1} , característica de ligações de silício e em 800 cm^{-1} , referente a banda característica da camada octaédrica da argila.

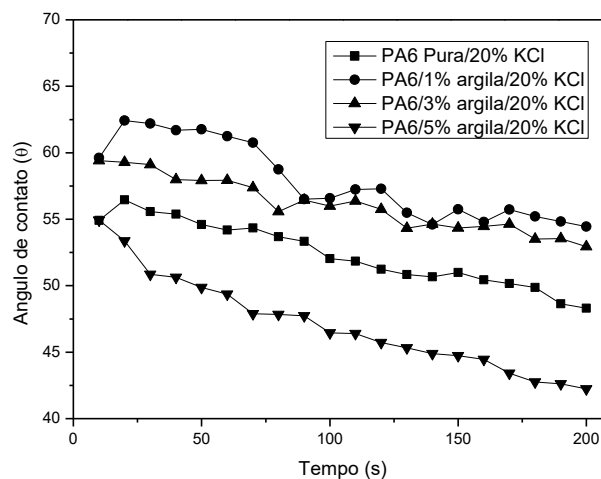
Figura 1. (a) Difratograma da Argila Sódica Brasgel e das membranas de PA6 e seus nanocompósitos (b) Espectros de FTIR da argila sódica Brasgel e das membranas de PA6 e de nanocompósitos.



O resultado da análise do FTIR das membranas de PA6 e seus nanocompósitos estão apresentados na Figura 1 (b), todas as bandas intrínsecas da PA6 e conforme aumenta-se o teor de argila, o resultado permaneceu praticamente inalterado. Nos espectros das membranas de PA6 e dos seus nanocompósitos, apresentou as bandas típicas características da Poliamida 6, observadas no infravermelho que são as seguintes: cerca de 3285 cm^{-1} , estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1635 cm^{-1} , estiramento da ligação C=O e por volta de 1530 cm^{-1} , estiramento do grupo C-N e deformação N-H que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2935 , 2860 e 1465 cm^{-1} . Por volta de 1265 cm^{-1} , aparece a deformação do grupo N-H. A fase α das poliamidas apresenta picos nas regiões de 930 cm^{-1} , 965 cm^{-1} (CONH da fase cristalina α) e 1200 cm^{-1} , e por volta de 690 cm^{-1} , aparece uma banda referente ao estiramento C-N e deformação N-H do grupo amida.

O método que melhor pode analisar a interação entre um líquido e um sólido é o ângulo de contato, que mede a tensão superficial dos sólidos. Tal processo permite avaliar as características qualitativas e quantitativas da superfície do sólido sobre o qual o líquido é depositado. O comportamento do ângulo de contato (θ) pode ocorrer para diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica e para $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$, a superfície é hidrofóbica (BASTOS, 2010). Os resultados obtidos para os ângulos de contato podem ser observados na Figura 2.

Figura 2. Ângulo de contato para água destilada das membranas de PA6 pura e com 1, 3 e 5% de argila. Todas contêm 20% de KCl.



Notou-se que as membranas apresentaram superfície hidrofílica, devido aos ângulos estarem na faixa de $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$. O maior ângulo de contato se dá pela ação da argila, atuando como agente nucleante, aumentando o caminho tortuoso por onde a argila foi dispersa, sendo assim a adsorção de água diminui como consequência e o ângulo de contato aumenta.

Como a argila também é hidrofílica, com o aumento da porcentagem da mesma nas membranas, aumenta de forma proporcional à adsorção de água e consequentemente a diminuição do ângulo de contato. Esses resultados também foram encontrados por Medeiros (2014). Contudo, a membrana contendo 5% de argila apresentou um aumento discreto na hidrofilicidade em comparação com a membrana de PA6 pura, provavelmente devido a argila ter atuado como agente porogênico, absorvendo uma maior quantidade de água nesta membrana.

Conclusões

O difratograma da argila apresentou picos característicos de bentoníticas, contendo também em sua composição materiais acessórios, já no das membranas, foi possível perceber picos característicos da poliamida 6 e nas membranas híbridas, foi verificado o surgimento de um ombro relacionado a uma provável intercalação parcial das lamelas da argila. Na região do infravermelho da argila, observou-se a presença de hidroxila, água adsorvida e bandas características da argila, enquanto que no das membranas de PA6 e dos seus nanocompósitos, estiramento das ligações de hidrogênio, C=O e do grupo C-N e deformação N-H, fortes absorções relacionadas à banda C-H e bandas relacionadas a fase α das poliamidas. No ângulo de contato, notou-se que as membranas apresentaram superfície hidrofílica, devido aos ângulos estarem na faixa de $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$.

Referências Bibliográficas

- BARCELLOS, A. L.; HENTZ, P. Tecnologias para reutilização de Águas Residuárias. **Gestão e Desenvolvimento em Contexto**, v. 4, p. 16–31, 2015.
- BASTOS, D. C. **Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira através do Tratamento por Plasma de SF₆**. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 97 p., 2010.
- GARCIA-IVARS, J.; WANG-XU, X.; IBORRA-CLAR, M. Application of Post-Consumer Recycled High-Impact Polystyrene in the Preparation of Phase-Inversion Membranes for Low-Pressure Membrane Processes. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 340–351, 2017.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Serviços Editoriais Ltda, ISBN 85-7650-085-X, 2006.
- MEDEIROS, K. M. **Membranas Microporosas Híbridas de Poliamida Aplicadas no Tratamento de Emulsões Oleosas da Indústria Petrolífera**. 185 f. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda., v. 3, 1992.