

## UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISULFONA/DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS NO SEMIÁRIDO

Bruna Aline Araújo<sup>1\*</sup>; Aline Florindo Salviano<sup>1</sup>; Edson Antônio dos Santos Filho<sup>1</sup>; Keila Machado de Medeiros<sup>1</sup>; Edcleide Maria Araújo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, \*[brunaline15@hotmail.com](mailto:brunaline15@hotmail.com)

### Introdução

Por volta da década de 1970, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas, embora já existam as técnicas clássicas de separação. As membranas sintéticas têm como finalidade melhorar as características únicas de seletividade e permeabilidade das membranas naturais (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 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 (BAKER, 2004).

A inversão de fases é o método mais utilizado para a obtenção de membranas poliméricas microporosas, 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. A membrana é formada pela desestabilização da solução e precipitação do polímero. Esta técnica nos permite ampla variação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas (PEREIRA e CARVALHO, 2007).

Os polímeros sintéticos mais utilizados na preparação de membranas são: polissulfona, poliamida, poliácridonitrila, policarbonato, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. As membranas preparadas com estes polímeros apresentam não só melhor resistência química como também resistência térmica e mecânica quando comparados com os polímeros tradicionais. Além disso, apresentam boa resistência a compostos clorados (apesar da baixa resistência à compactação mecânica), podendo ser utilizadas com solventes não-aquosos (ANADÃO, 2010).

O objetivo desse trabalho é obter membranas planas de polissulfona/dióxido de titânio para o tratamento de águas no semiárido por meio de inversão de fases.

(83) 3322.3222

[contato@aguanosemiarido.com.br](mailto:contato@aguanosemiarido.com.br)

[www.aguanosemiarido.com.br](http://www.aguanosemiarido.com.br)



## **Metodologia**

### **Materiais**

Os materiais utilizados para a preparação das membranas foram o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi o P-25, identificado como Aeroxide® com grau de pureza de 99,5% em forma de pó fino fornecido pela Evonik Degussa, que consiste em 70% da fase anatase e 30% da fase rutilo. A matriz polimérica empregada foi a polisulfona UDEL P3500 LCD MB7, fabricado pela Solvay, com massa molar entre 77.000 g/mol e 83.000 g/mol e densidade relativa de 1,2, segundo ASTM D 792. O solvente utilizado 1-Metil 2-Pirrolidona (NMP) com 99,5% de pureza, comprado da empresa Synth, foi utilizado como solvente para dissolver a polisulfona e seus híbridos para obtenção das membranas. A Glicerina P.A.(Glicerol  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ) com grau de pureza de 99,5%, massa molar 92,09 g/mol, adquirido pela Vetec Química Fina Ltda.

## **Métodos**

### **Preparação das membranas**

Inicialmente, o polímero e o dióxido de titânio foram colocados para secar em uma estufa a  $80^\circ\text{C}$  por um período de 24 horas para eliminação de água adsorvida. Depois de retirado da estufa, foi colocado em uma estufa a vácuo na temperatura ambiente para evitar absorção de umidade.

Foram feitos testes para selecionar a composição que melhor se adequassem aos parâmetros (espessura e tempo de exposição) que viabilizassem a aplicação no tratamento de efluentes líquidos. Tais composições com suas diferentes porcentagens de  $\text{TiO}_2$  e tempo de exposição foram as seguintes: a) 80% de solvente e 20% de soluto; b) 85% de solvente e 15% de soluto e; c) 90% de solvente e 10% de soluto. Sendo, para cada composição, quatro soluções: PSU pura, 1, 3 e 5% de  $\text{TiO}_2$ . Como também o tempo de exposição das membranas antes da precipitação foi de 60 segundos, 30 segundos e sem tempo. O teste que melhor se adequou aos parâmetros foi o da composição 90% de solvente e 10% de soluto sem tempo de exposição.

## **Caracterização dos Materiais**

### **Difração de Raios-X**

O dióxido de titânio e as membranas foram analisadas à temperatura ambiente, no equipamento Shimadzu XDR-6000, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMA da UFCG, utilizando radiação  $\text{Cu } \alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura de  $2^\circ$  a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

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

O FTIR das membranas na forma de filme finos foram obtidas e analisadas por FTIR, em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais – CERTIBIO da UAEMa/UFCG.

## **Ângulo de Contato**

A análise do ângulo de contato das membranas de PSU pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente, foi realizada pelo método da gota séssil, através de um ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Elettro Optics – SEO. A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico, a imagem da gota é captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente foi analisada no software. Esta análise foi feita a partir da membrana na forma de filme plano. O ângulo de contato é definido como o ângulo formado entre a interface sólido/ líquido. As análises de ângulo de contato foram realizadas Laboratório de Desenvolvimento de Membranas UAEMa/UFCG.

## **Resultados e Discussão**

A Figura 1 apresenta os difratogramas de DRX e a Figura 2 ilustra os espectros de FTIR das membranas de PSU pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de  $\text{TiO}_2$ .

Na Figura 1, o DRX da polisulfona pura apresentou um pico característico entre 15° e 20° referente à sua estrutura, conforme foi observado também por Anadão et al. (2009). De maneira geral, as membranas híbridas apresentaram basicamente o mesmo comportamento com um pico característico da estrutura da polisulfona e a ausência das bandas características do dióxido de titânio, conforme verificado na Figura 8. Além disso, foi constatado um pico discreto em aproximadamente 25° no híbrido com 1% e 3% de  $\text{TiO}_2$ , referente aos planos cristalinos (101) da fase anatase.

As bandas características do polímero ilustradas na Figura 2 são: em 1153  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico da sulfona; em 1338  $\text{cm}^{-1}$ , do éter aromático; em 1324  $\text{cm}^{-1}$ , do estiramento assimétrico da sulfona; em 2970  $\text{cm}^{-1}$ , do estiramento aromático do  $\text{CH}_3$ ; em 2876  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento alifático do  $\text{CH}_3$ , em 1483 e 1588  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento C-C dos aromáticos; em 1016  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O assimétrico e em 692  $\text{cm}^{-1}$  e, em 838  $\text{cm}^{-1}$ , referente à vibração molecular tipo *rocking* da ligação C-H. Esses picos característicos também foram evidenciados no trabalho de Mushtaq (2014). É possível verificar que as mesmas bandas da



membrana de polisulfona aparecem também nas membranas de seus híbridos. Entretanto, estas bandas não estão relacionadas somente com a polisulfona, mas também são inerentes às bandas do dióxido de titânio, pois permanecem superpostas às bandas da polisulfona por apresentarem as mesmas faixas de comprimento de onda.

Figura 1: Difratoformas de raios-X das membranas de PSU pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de TiO<sub>2</sub>.

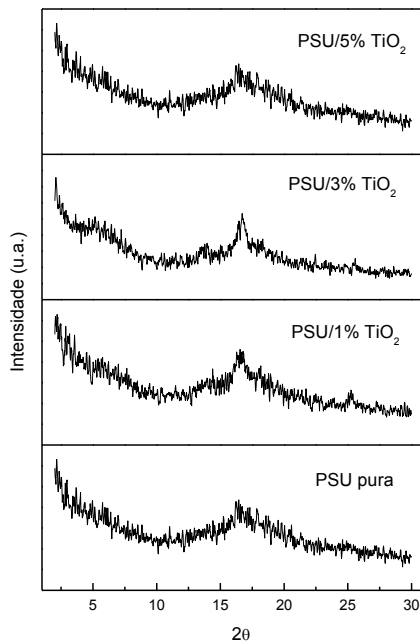
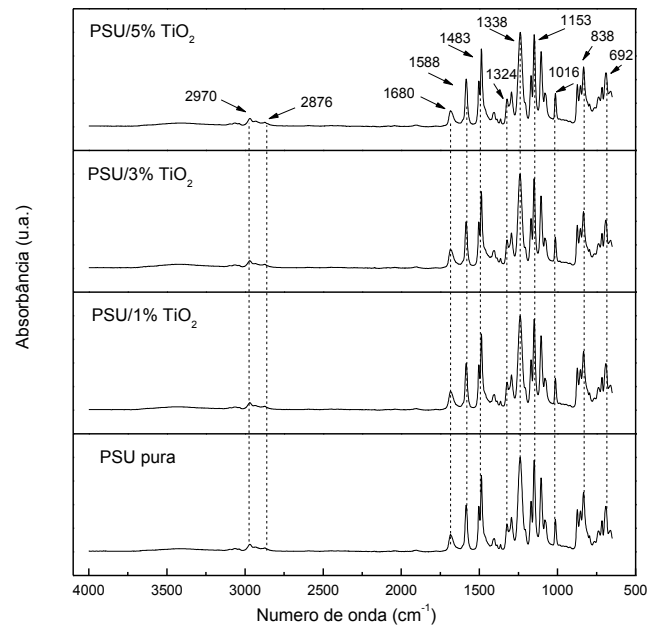


Figura 2: Espectros de FTIR das membranas de PSU pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de TiO<sub>2</sub>.



A interação entre o líquido e o sólido faz com que o ângulo de contato seja o método mais utilizado para medir tensão superficial de sólidos. Todas as membranas foram avaliadas com uma gota de água destilada. Os resultados obtidos para os ângulos de contato podem ser observados nas Figura de 3 a 6.

Nas Figuras de 3 a 6, verifica-se que todas as membranas apresentaram superfície com caráter hidrofílico, tendo em vista que todos os ângulos estão no intervalo:  $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ . Foi observado que a membrana de PSU pura apresentou uma redução significativa do ângulo de contato, provavelmente devido a uma menor espessura desta membrana comparada com as demais membranas híbridas, vistas anteriormente pela sua seção transversal.

Além disso, esta polisulfona Udel P-3500 LCD MB7 é adequada para preparação de membranas planas e fibras ocas. Este polímero de elevado peso molecular é usado em uma variedade de aplicações, dentre elas o tratamento no tratamento de água e efluentes líquidos.



A adição de 1, 3, 5% de  $\text{TiO}_2$  na etapa de preparação das membranas, proporcionou maiores ângulos de contato em comparação com a membrana de PSU pura. Além disso, o  $\text{TiO}_2$  que pode estar presente nas suas superfícies absorveu uma menor quantidade de água, possivelmente devido a uma pequena quantidade existente deste material (BERNARDES et al., 2011). Além disso, o  $\text{TiO}_2$  possivelmente atuou como agente nucleante, aumentando o caminho tortuoso existente nas suas seções transversais, e, conseqüentemente, melhorando as suas propriedades de barreira.

Figura 3: Ângulo de contato da membrana de PSU pura: a) 0s: 46,79°; b) 100s: 44,76°; c) 200s: 42,75° e d) 300s: 41,06°.

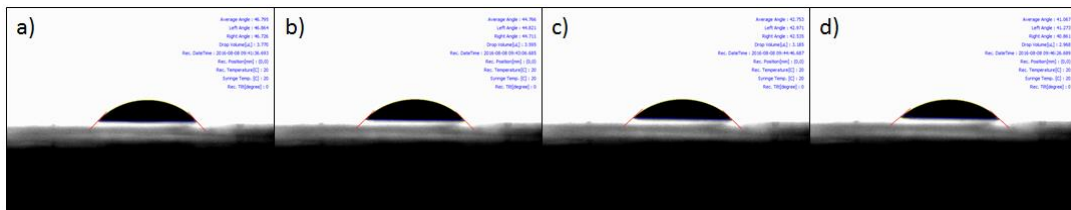


Figura 4: Ângulo de contato da membrana de PSU/1%  $\text{TiO}_2$ : a) 0s: 63,64°; b) 100s: 63,21°; c) 200s: 61,63° e d) 300s: 60,80°.

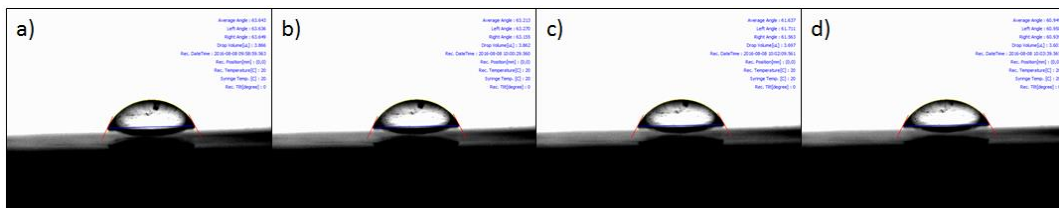


Figura 5: Ângulo de contato da membrana de PSU/3%  $\text{TiO}_2$ : a) 0s: 67,38°; b) 100s: 65,07°; c) 200s: 66,04°; e d) 300s: 65,39°.

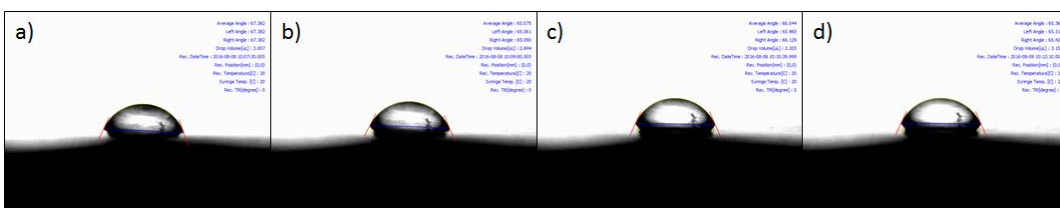
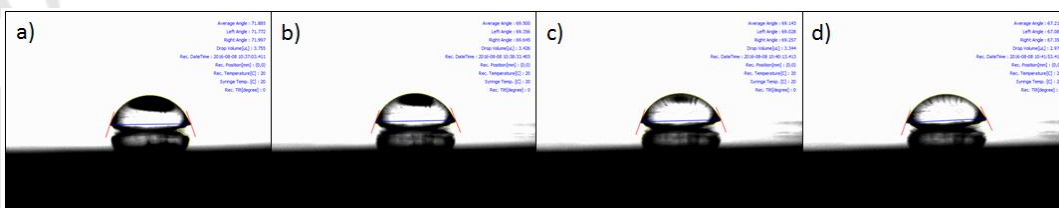


Figura 6: Ângulo de contato da membrana de PSU/5%  $\text{TiO}_2$ : a) 0s: 71,88°; b) 100s: 69,50°; c) 200s: 69,14° e d) 300s: 67,21°.



## Conclusões

Membranas planas de PSU e PSU/TiO<sub>2</sub> foram obtidas com sucesso. Por meio dos difratogramas de raios-X, pôde-se perceber que a membrana de PSU pura e seus híbridos apresentou um ombro amorfo característico do polímero entre 15° e 20°. Por meio do espectro na região do infravermelho das membranas híbridas ficou evidenciado as mesmas bandas referentes à polisulfona, onde estas não estão relacionadas apenas à PSU, mas também com as bandas características típicas do dióxido de titânio. O TiO<sub>2</sub> adicionado na membrana possivelmente atuou como agente nucleante, aumentando o caminho tortuoso existente nas suas seções transversais, e, conseqüentemente, melhorando as suas propriedades de barreira e favorecendo assim a maiores ângulos de contato. Portanto, estas membranas planas híbridas de PSU/TiO<sub>2</sub> por terem obtido maiores valores de ângulos de contato, apresentam potencial para o tratamento de águas no semiárido.

## Fomento

Os autores agradecem à CAPES/PNPD, ao MCTI/CNPq, à PETROBRAS e ao PRH-25/ANP pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- ANADÃO, P. **Ciência e tecnologia de membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- BAKER, R. W., **Membrane technology and applications**, Second Edition, ISBN: n0-470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, 2004.
- BERNARDES, A.A.; BULHOSA, M.C.S.; GONÇALVES, F.F.; D'OCA, M.G.; WOLKE, S.I.; SANTOS, J. H. Z. **Materiais SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para a degradação fotocatalítica de diuron**. Química Nova, Volume 34, Nº 8. p. 1343-1348, 2011.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
- MUSHTAQ, A.; MUKHTAR, H. B.; SHARIFF, A. M. FTIR study of enhanced polymeric blend membrane with amines. **Research Journal of Applied Sciences**, Engineering and Technology, vol. 7, no. 9. p. 1811-1820. 2014.
- PEREIRA, C. C; CARVALHO, R. B. **Preparo de membranas poliméricas**. Rio de janeiro: PAM. Mini-curso proferido na II Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas - ELAM, 2007.