

PREPARAÇÃO DE DIFERENTES SOLUÇÕES PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO DE IMERSÃO E PRECIPITAÇÃO

Keila Machado de Medeiros¹
Fabiane de Oliveira Santana²
Carolina Fontes de Sousa³
Olga Elyzabeth Lucena Almeida⁴
Carlos Antônio Pereira de Lima⁵

INTRODUÇÃO

Processos que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, pelo fato de ser uma tecnologia limpa, simplicidade de operação, vasta aplicabilidade, a possibilidade de combinação com outros processos, entre outras vantagens, são os que utilizam membranas como princípio de seu funcionamento (MEDEIROS et al., 2018).

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 NÓBREGA, 2006). A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não-permeado. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se obter características semelhantes às membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas no preparo de membranas sintéticas (BAKER, 2004).

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 sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os orgânicos e os inorgânicos (MULDER, 1996).

¹ Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - PB, keilamedeiros@ufrb.edu.br;

² Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB, fabianeosb@gmail.com;

³ Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB – PB, carolfontesdesousa@gmail.com;

⁴ Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB – PB, olgaelalmeida@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB - PB, caplima@servidor.uepb.edu.br.

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 (GOHIL e RAY, 2017).

O método de imersão e precipitação é o 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. A membrana é formada pela instabilização da solução e precipitação do polímero (KAUSAR, 2017). Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante a preparação das membranas.

Os polímeros sintéticos mais utilizados na preparação de membranas são a poliamida, polissulfona, poliacrilonitrila, policarbonato, polieterimida, poli (fluoreto de vinilideno), entre outros. Essas membranas apresentam não só melhor resistência química e térmica, mas também boa tolerância a compostos clorados, apresentam baixa compactação mecânica e, ainda, podem ser utilizadas com solventes não-aquosos (ANADÃO, 2010).

As poliamidas são materiais de alta resistência à tração, a abrasão, como também a fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. Esta matriz polimérica vem sendo utilizada em nanocompósitos poliméricos, onde têm apresentado melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga, quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (DEOPURA et al., 2008).

O desenvolvimento crescente em nanocompósitos de matrizes poliméricas com materiais inorgânicos tem sido uma alternativa viável, além disso, permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e elevado nível de desempenho, que pode resultar na sinergia entre as propriedades dos componentes individuais. Este fato demonstra a importância do estudo da inserção de membranas obtidas a partir de nanocompósitos poliméricos para a melhoria das propriedades e, conseqüentemente, obter uma maior eficiência nos processos de separação por membranas para diversas aplicações, desde os tratamentos de efluentes líquidos até separação de gases. Diante do exposto, esta pesquisa tem como objetivo reaproveitar fibras sintéticas de poliamida descartadas pela indústria para a obtenção de membranas microfiltrantes de compostos orgânico/inorgânico por meio da técnica de inversão de fases.

METODOLOGIA

Materiais

A matriz polimérica utilizada foi à fibra sintética de poliamida (PA), proveniente de resíduos descartados pela indústria produtora de fios de nylon para reforço de pneus. O material polimérico foi disponibilizado por uma indústria localizada em Camaçari - BA. Esta fibra foi escolhida pela oportunidade de utilização de um resíduo, permitindo a diminuição do impacto ambiental causado por este setor industrial. O ácido fórmico (AF) é um composto orgânico monocarboxílico, sua fórmula molecular é CH_2O_2 , com massa molar média de $46,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O AF com 85% de pureza P.A, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda, foi utilizado como solvente para dissolver a PA e os híbridos para a preparação das membranas. O composto inorgânico utilizado como aditivo foi o cloreto de magnésio hexahidratado P.A., sólido cristalino branco ou incolor, de fórmula química $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com massa molar média de $203,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda. A nanopartícula inorgânica utilizada na preparação de membranas de nanocompósitos foi o dióxido de titânio, composto químico de cor branca e de baixo custo, sua fórmula é o TiO_2 , com massa molar média de $79,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O TiO_2 utilizado tem o código P-25, identificado como Aerioxide® com grau de pureza de 99,5% na forma de pó fino, fornecido pela Evonik Industries Degussa. O TiO_2 além de ser particularmente útil para o tratamento de água, e nas membranas atua evitando incrustações e bloqueando a passagem de determinados contaminantes.

Metodologia

Inicialmente, foi estudado o percentual da fibra sintética de PA e do solvente (AF) com o intuito de investigar os mecanismos e parâmetros necessários para otimização e, posterior, obtenção de seus híbridos. A fibra sintética de PA foi dissolvida em AF sob agitação constante e um tempo de reação pré-determinado de 24 h, avaliando a solução sem e com aquecimento a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a obtenção das membranas microporosas poliméricas foi utilizada a técnica de inversão de fases através do processo de precipitação por imersão.

A solução preparada foi espalhada, através de um bastão de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,2 mm, em placa de vidro, e posteriormente, a membrana foi submetida a um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas. As membranas permaneceram no banho até que

sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida da placa, lavada com água destilada e posteriormente, foi seca à temperatura ambiente. Foram feitas variações no percentual da fibra sintética de PA (10, 15, 20 e 25%) e do AF (90, 85, 80 e 75%), e a partir das fotos das membranas obtidas pela técnica de inversão de fases, foi selecionado os percentuais do polímero e do solvente mais adequado. As membranas foram preparadas e obtidas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais, pertencente ao Centro de Ciência e Tecnologia em Energia e Sustentabilidade - CETENS da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB.

Caracterização das Membranas

Medidas de Fluxo

Para os ensaios de medidas de fluxo contínuo da água e do efluente, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular, conforme apresentada na Figura 2 acoplada a um sistema de filtração, que foi utilizado para medir o permeado. As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade na pressão de 1,0 bar. As coletas do permeado foram realizadas de 1 em 1 minuto, por um período total de 60 min para cada membrana totalizando 60 coletas. A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca da membrana. A partir dos resultados obtidos foi possível traçar perfis reais das medidas de fluxo de todas as membranas obtidas. O desempenho da membrana pode ser avaliado através do fluxo do permeado e da seletividade de um determinado soluto presente na solução de alimentação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variações realizadas no percentual da fibra de PA (10, 15, 20 e 25%) e do AF (90, 85, 80 e 75%), sob agitação constante, um tempo de reação pré-determinado de 24 h e aquecimento de 50 °C. E nessas mesmas condições, também foram obtidas sem aquecimento. A partir das fotos foi verificada que não foi possível obter as membranas, devido à fibra sintética de PA, já ter passado por um histórico térmico na etapa de sua obtenção na indústria, e quando ocorreu à solubilização da PA com o AF, independente das variações nos seus percentuais ocorreu diminuições das suas viscosidades, provavelmente devido o aquecimento, impossibilitando a formação das mesmas. Além disso, foi constatada que os percentuais da fibra de PA (10, 15 e 25%) e do AF (90, 85 e 75%), sob agitação constante e no tempo de

reação pré-determinado de 24 h, acarretaram em defeitos visuais na superfície destas membranas. Enquanto que, a foto da membrana com o percentual de 20%PA/80%AF foi observado pela análise visual praticamente à ausência de defeitos, sendo a composição escolhida para a obtenção dos híbridos. Diante do exposto, a composição de 20%PA/80%AF foi escolhida para a preparação dos híbridos, adicionando 10% de $MgCl_2$ e 1, 3, 5% em peso de TiO_2 na preparação das soluções. A escolha de 10% de $MgCl_2$ foi baseada na literatura de Medeiros, 2014. Além disso, a introdução do cloreto de magnésio e dióxido de titânio foi para atuarem como agente porogênico e auxiliarem na formação de poros.

As curvas das medidas de fluxo feitas com água para todas as membranas de PA pura e PA com 1, 3 e 5% em peso de TiO_2 a uma pressão de 1,0 bar. De um modo geral, para os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo de permeado é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão que é de 1,0 bar. Além disso, nesses processos a maior contribuição está relacionada à parcela convectiva, representando a quantidade de soluto que atravessa a membrana (por unidade de área e de tempo) devido ao fluxo do próprio solvente que é a água. Em geral, o fluxo de água destilada para as membranas com $MgCl_2$ de PA/ TiO_2 foi superior ao fluxo obtido pela membrana de PA pura, provavelmente devido ao aumento no tamanho dos poros da superfície dos híbridos, e além disso, o TiO_2 por ser um material hidrofílico facilitou o aumento na absorção de água pelas membranas híbridas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que foi possível obter membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases, dando uma aplicação as fibras de poliamida descartadas pela indústria. Os percentuais dos constituintes e a temperatura de operação utilizada na obtenção das soluções poliméricas influenciaram diretamente na formação das membranas, sendo que as variações de 20%PA, 80%AF e a temperatura ambiente foram as mais adequadas. De maneira geral, as medidas de fluxo de água para as membranas de PA/ TiO_2 / $MgCl_2$ foi superior ao fluxo da membrana de PA pura/ $MgCl_2$, confirmando o aumento no tamanho dos seus poros superficiais, e além disso, o TiO_2 por ser hidrofílico facilitou o aumento na absorção de água pelas membranas. Portanto, estas membranas híbridas obtidas apresentaram potencial para a aplicação em processos de microfiltração.

Palavras-chave: Resíduo industrial, dióxido de titânio, membranas, imersão-precipitação.

REFERÊNCIAS

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. 200p., 1ª edição, São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 545p., Second Edition, John Wiley & Sons Inc, 2004.

DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSAMY, R.; JOSHI, M.; GUPTA, B. DEOPURA, B. L. **Polyesters and Polyamides**. Polyamide fibers. (Ed.). CRC Press LLC. 609p., Woodhead Publishing, p. 41-61, 2008.

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.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 180p., 1ª edição, Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

KAUSAR. A. Phase Inversion Technique-Based Polyamide Films and Their Applications: A Comprehensive Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n.13, p. 1421-1437, 2017.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Nanocompósitos de PA6 e PA66/argila: Obtenção e Aplicação em Membranas**. In: Nanocompósitos Poliméricos - Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas. 1ª Edição - Campina Grande: Edufcg, Cap. 6, v. 1, p. 135-148, 2012.

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; LIMA, D. F.; LIMA, C. A. P.; LIMA, G. G. C. Analysis of pore size of hybrid membranes for separation of microemulsions. **Desalination and Water Treatment**, v. 110, p. 65-75, 2018.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 363p., Netherlands. Second Edition. Kluwer Academic Publishers, 1996.

NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. Surface Modification Of Thin Film Composite Polyamide Membrane Using Atomic Layer Deposition Method. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 174-180, 2014.

ZARSHENAS, K.; JIANG, G.; ZHANG J.; JAUHAR M. A.; CHEN Z. Atomic scale manipulation of sublayer with functional TiO₂ nanofilm toward high-performance reverse osmosis membrane. **Desalination**, v. 480, article 114342, 2020.