

MEMBRANAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE FIBRAS SINTÉTICAS POLIMÉRICAS DESCARTADAS PELA INDÚSTRIA

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

INTRODUÇÃO

Os processos convencionais de separação incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem química, energética, de tratamentos térmicos e mecânicos (HENDRICKS, 2011).

As membranas vêm 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. 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).

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 poliméricas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo. Já as membranas inorgânicas apresentam maior vida útil do que as poliméricas (GOHIL e RAY, 2017).

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 (KAUSAR, 2017). A membrana é formada pela instabilização da solução e precipitação do polímero. Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas (ANADÃO, 2010).

As fibras sintéticas de nylon 66 são polímeros de alta resistência à tração, a abrasão, como também a fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. Esta matriz 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 (MCINTYRE, 2005).

O desenvolvimento crescente na obtenção de nanocompósitos a partir 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 (LEITE *et al.*, 2012).

Os resíduos provenientes da fiação de fibras sintéticas de poliamida na maioria das vezes são reutilizados no seu próprio processo produtivo, mas se descartado sem tratamento prévio pode acarretar problemas ambientais, pois o seu tempo de decomposição é muito longo, podendo chegar a 30 anos (WARDMAN, 2018).

Diante do exposto, esta pesquisa tem como objetivo reaproveitar resíduos de fibras sintéticas de nylon 66 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 Aeroxide® 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

Difração de Raios-X (DRX)

As membranas na forma de filmes finos foram caracterizados qualitativamente por DRX, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 30 mA, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). As amostras foram submetidas a ângulos do feixe de raios-x, no intervalo de $1,5-30^\circ$, utilizando a lei de Bragg para obter o cálculo da distância interplanar basal (SOUZA SANTOS, 1989).

Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato das membranas foi realizada em um ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO. A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico, a imagem da gota foi captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente foi analisada no software. Esta análise foi feita a partir da membrana na forma de filme fino plano. O ângulo de contato foi definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido. Os ângulos de contato foram realizados no LDM da UAEMa/UFCG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de DRX das membranas com $MgCl_2$ de poliamida pura e de seus respectivos híbridos com 1, 3 e 5% de TiO_2 . Nos difratogramas das membranas, pode-se notar a presença de dois picos de maior intensidade cujos valores são aproximadamente de $2\theta=21^\circ$ (α_1) e $2\theta=24^\circ$ (α_2), referente aos planos cristalinos em (200) e (002)/(202), respectivamente, para todas as composições dos híbridos preparados com poliamida. A aparência de ambos os picos se deve à formação da fase cristalina característica das poliamidas, denominadas fases α_1 e α_2 . Na literatura, esses planos cristalinos também foram observados Xie *et al.*, (2005).

Verifica-se também que houve uma reflexão em todos os difratogramas em torno de $2\theta = 14^\circ$, que corresponde à fase γ do polímero, podendo estar relacionado à recristalização da poliamida como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico, além disso, por se tratar de um resíduo industrial, a fibra de poliamida também já passou por um histórico

térmico. Verificou-se que com a adição de 3% e 5% em peso de TiO_2 na PA, ocorreu a deflexão do pico referente a fase γ da PA, com o aumento no percentual de dióxido de titânio a precipitação da membrana aconteceu de forma mais rápida, como a fase γ na poliamida é menos estável, é possível que tenha se convertido parcialmente na fase cristalina α . Além disso, foi constatado um pico discreto em aproximadamente $2\theta=38^\circ$ na membrana híbrida com 1% de TiO_2 , referente ao plano cristalino (101) da fase rúflica do TiO_2 . Nas composições com 3 e 5% em peso de TiO_2 foi notada a ausência de bandas características do dióxido de titânio. De maneira geral, analisando as membranas de PA pura e seus híbridos, foi possível observar que a fase cristalina predominante é a alpha (α).

O ângulo de contato com água sobre a superfície da membrana diminuiu com a adição de TiO_2 . O ângulo de contato médio da membrana de PA pura foi de $46,91^\circ$ e foi ligeiramente reduzido para $30,81^\circ$, após a adição de 5% de nanopartículas de TiO_2 . A adição de TiO_2 torna a área superficial da membrana mais porosa, facilitando a absorção de água e, conseqüentemente, aumentando a propriedade hidrofílica da membrana que é uma das características mais importantes para uma membrana de microfiltração. O mesmo resultado foi observado por Bergamasco *et al.* (2019) que modificaram a superfície de uma membrana de poliamida comercial com nanopartículas de TiO_2 ; e por Kedchaikulrat *et al.* (2020) que avaliou o efeito de aditivos de TiO_2 na formação de membranas de poliamida e híbridas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados, concluiu-se que foi possível obter membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases, dando uma aplicação as fibras de poliamida descartadas pela indústria. Por DRX, pôde-se perceber que nas membranas ficou evidenciado picos característicos em 21° e 24° referente às fases cristalinas α_1 e α_2 características da poliamida. O ângulo de contato da membrana de polímero puro apresentou caráter hidrofílico e as membranas híbridas também apresentaram hidroflicidade que aumentaram ao longo do tempo e, esse aumento, foi diretamente proporcional ao aumento do percentual do TiO_2 que por ser hidrofílico facilitou o aumento na absorção de água pelas membranas. Portanto, estas membranas híbridas obtidas apresentaram potencial para processos de microfiltração.

Palavras-chave: Resíduo industrial, nanocompósitos, membranas, inversão de fases.

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.

BERGAMASCO, R.; COLDEBELLA, P. F.; CAMACHO, F. P.; REZENDE, D.; YAMAGUCHI, N. U.; KLEN, M. R. F.; TAVARES, C. J. M.; AMORIM, M. T. S. P. Self-Assembly Modification of Polyamide Membrane by Coating Titanium Dioxide Nanoparticles for Water Treatment Applications. **Revista Ambiente & Agua**, v. 14, n. 3, p. 1-13, 2019.

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.

HENDRICKS. D. **Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological**. 883p., Boca Raton: IWA Publishing, 2011.

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.

KEDCHAIKULRAT, P.; VANKELECOM, I. F. J.; FAUNGNAWAKIJ, K.; KLAYSOM, C. Effects of Colloidal TiO₂ and Additives on the Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposite Membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 601, p. 125046, 20 Sep. 2020.

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.

MCINTYRE, J. E. **Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin**. 309p., First published, Woodhead Publishing Ltda and CRC Press LLC, 2005.

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

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 408 p., 1989.

WARDMAN, R. H. **An Introduction to Textile Coloration: Principles and Practice**. 377p., First Edition, John Wiley & Sons Ltd, Cambridge, UK, 2018.

XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of Processing History and Annealing on Polymorphic Structure of Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5417-5427, 2005.