

OBTENÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA/ZINCO PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES

Olga Elyzabeth Lucena Almeida ¹
Carolina Fontes de Sousa ²
Camylla Barbosa Silva ³
Carlos Antônio Pereira de Lima ⁴
Keila Machado de Medeiros ⁵

INTRODUÇÃO

Diversos fatores justificam o desenvolvimento dos processos de separação por membranas (PSM), pois são relativamente simples e fáceis de serem operados, são energeticamente econômicos, práticos e produzem um efluente de boa qualidade, facilitando seu reuso no processo industrial. Trata-se de uma tecnologia de separação que, não envolve mudança de fase, o que garante uma economia no consumo de energia, se comparado aos processos tradicionais (PETRUS E TESSARO, 2015). Os custos operacionais e de manutenção são menores, porque os sistemas de membranas têm menos partes móveis e exigem pouca atenção dos operadores.

As membranas são classicamente definidas como barreiras semipermeáveis capazes de separar duas (ou mais) fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de espécies químicas presentes na solução. Esta barreira pode ser de origem orgânica ou inorgânica, simples ou composta e apresenta-se na forma de película (MULDER, 1996).

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).

A técnica de inversão de fases é o método mais utilizado para obtenção de membranas poliméricas, onde consiste na separação de um sistema inicialmente homogêneo em duas fases distintas. A fase sólida ou fase rica em polímero dará origem à matriz da membrana,

¹ Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB – PB, olgaelalmeida@gmail.com;

² Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB – PB, carolfontesdesousa@gmail.com;

³ Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB – PB camylla.barbosa.silva@aluno.uepb.edu.br;

⁴ Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB - PB, caplima@servidor.uepb.edu.br;

⁵ Professora orientadora: Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grade – UFCG - PB, keilamedeiros@ufrb.edu.br.

enquanto a fase líquida, rica em solvente ou fase pobre em polímero dará origem aos poros (FIGOLI, SIMONE e DRIOLI, 2015).

Os materiais híbridos orgânico/inorgânico ou compostos combinam pelo menos dois compostos quimicamente diferentes em um novo material intimamente misturado ou conectado (LEIMHOFER *et al.*, 2017). A adição de pequenas quantidades de determinado composto inorgânico ao composto orgânico, no caso o polímero, causa algumas melhorias no material como: propriedades de barreira, resistência à chama, estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência à degradação ambiental (SANTA ANA e MORAES, 2020).

Segundo Huang et al. (2008), poliamidas são termoplásticos semicristalinos que tem boa resistência mecânica e química e que podem ser conhecidos como nylon. As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado propriedades importantes tais como: propriedades de barreira, propriedades térmicas entre outras (LEITE *et al.*, 2009).

O zinco é um metal cristalino de baixo custo e boa estabilidade química, facilmente encontrado na natureza. Em particular, os compostos de zinco têm se mostrado eficientes agentes antimicrobianos e, ainda, têm despertado interesse devido algumas propriedades multifuncionais e características importantes, como o efeito fotocatalítico, a sua atoxicidade em concentrações relativamente elevadas e o seu baixo custo (CAPELEZZO *et al.*, 2018).

Diante do exposto, este artigo tem como objetivo produzir membranas de fibra sintética poliamida, proveniente do descarte industrial e híbridas com zinco pela técnica de inversão de fases.

METODOLOGIA

Materiais

Foi utilizada como matriz polimérica a fibra sintética de poliamida (PA), proveniente de resíduos descartados por uma indústria de pneus, em Camaçari/BA onde se utiliza fios de nylon como reforço em pneus. 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) com fórmula molecular é CH_2O_2 , massa molar média de $46,03 \text{ g.mol}^{-1}$. O AF com 85% de pureza P.A é um composto orgânico monocarboxílico, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda. No qual 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 P.A., sólido cristalino incolor, de fórmula química MgCl , massa molar de $95,211 \text{ g.mol}^{-1}$, fabricado pela Vetec Produtos Para Laboratório Ltda. A

nanopartícula inorgânica utilizada na preparação de membranas de nanocompósitos foi o zinco, composto químico de cor cinza e de baixo custo, sua fórmula é o Zn, com massa molar média de $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

Metodologia

A fibra sintética de PA foi dissolvida em AF sob agitação constante, juntamente com o cloreto de magnésio de e o zinco. Para a obtenção das membranas microporosas poliméricas foi utilizada a técnica de inversão de fases através do processo de precipitação por imersão.

As soluções poliméricas e híbridas preparadas foram espalhadas através de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,3 mm, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de não solvente (água), na temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Este procedimento foi realizado em uma capela de exaustão. Logo após, foram removidas das placas lavadas com água destilada e posteriormente, foi seca à temperatura ambiente. As membranas foram preparadas e obtidas Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba - LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

Caracterização das Membranas

Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato (AC) das membranas de PA pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de Zn, foi realizada em um equipamento de ângulo de contato portátil (Goniometro), modelo Phoenix-i da Surface Elettro Optics (SEO) disponível no LDM/UAEMa/CCT/UFCG, que ao ser posicionado acima de uma superfície plana, executará a medição. A água será depositada manualmente por um dosador micrométrico, formando-se uma gota do líquido, que será colocada sobre a membrana e captada pela câmera embutida no equipamento, formando imagens capturadas da gota em contato com a superfície de cada membrana. Essas imagens foram analisadas por meio do *software Surfaceware 8*, e partir destas, obteve-se o AC formado entre a interface sólido/ líquido de cada membrana.

Permeação à vapor d'água

Este ensaio de permeação a vapor d'água (PVD) foi realizado segundo a norma ASTM E96 (ASTM, 2005), utilizando-se o método gravimétrico, no Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba - LAPECA/DESA/CCT/UEPB. No qual determinado o peso e a espessura das membranas, e logo após as mesmas foram cortadas e coladas (com adesivo comercial à base de resina epóxi) em recipientes de vidros (cilíndricos) contendo um determinado volume de água de modo que o sistema esteja

hermeticamente fechado. Os recipientes foram colocados em uma caixa plástica contendo sílica (utilizada para controlar a umidade do ar) e vedados de maneira que não houvesse contato com o meio externo. A umidade relativa do ar e a temperatura foram monitoradas. Os recipientes foram pesados em tempos determinados durante uma semana. O experimento foi realizado em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de avaliar as propriedades hidrofílicas e/ou hidrofóbicas da superfície utilizou-se a análise de ângulos de contato. Desta forma, as membranas hidrofílicas possuem um ângulo de $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (SANTOS FILHO *et al.*, 2019). A membrana de PA66 pura apresentou um AC de $47,90^\circ$, valor este superior aos obtidos pelas membranas híbridas de 1, 3 e 5% em peso de Zn, que foram de $32,30^\circ$, $27,23^\circ$, $22,43^\circ$, respectivamente. Tal resultado é devido a adição da partícula de Zn, que quando incorporados as membranas causam a diminuição do AC e conseqüentemente uma maior hidrofiliçidade em relação a membrana de PA66 pura. (BILICI *et al.*, 2021; ZAHO, LIA e XIA, 2016).

A membrana de PA66 pura apresentou o menor valor de permeação de $0,12077 \times 10^{-9} \times g \times Pa^{-1} \times s^{-1} \times m^{-1}$, já as membranas híbridas com 1, 3 e 5% em peso de Zn tiveram maiores valores de permeação a vapor d'água, sendo de 0,13616; 0,17288 e 0,31008 $10^{-9} \times g \times Pa^{-1} \times s^{-1} \times m^{-1}$, respectivamente. No qual a hidrofiliçidade das membranas de PA66 com adição de 1, 3 e 5% de Zn aumentaram com o aumento da concentração das partículas de Zn, implicando diretamente que a permeabilidade ao vapor de água tende a seguir a mesma tendência (BAIG *et al.*, 2019; ARAÚJO *et al.*, 2021).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que foi possível obter membranas de poliamida e híbridas de zinco. As membranas com adição de Zn apresentaram menores valores de ângulos de contato se comparado com a membrana de PA66 pura, correspondendo a uma maior hidrofiliçidade. A permeação do vapor d'água através das membranas híbridas foram superiores a pura, com destaque a membrana PA66 5%/Zn, podendo ter sido atribuído a influência da adição de Zn, além do mais a hidrofiliçidade das membranas de PA66 com adição de 1, 3 e 5% de Zn aumentaram com o aumento da concentração das nanopartículas, implicando diretamente que a permeabilidade ao vapor de água tende a seguir a mesma tendência

Palavras-chave: Inversão de fases, zinco, poliamida, membrana híbrida.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, B. A.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, S. S. L.; FERREIRA, R. S. B.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Membranes of polysulfone and hybrid applied in dye separation. **Desalination and Water Treatment**, v. 230, 298-309, 2021.

BAIG, M. I.; INGOLE, P. G.; JEON, J.; HONG, S. U.; CHOI, W. K.; LEE, H. K. Water vapor transport properties of interfacially polymerized thin film nanocomposite membranes modified with graphene oxide and GO-TiO₂ nanofillers. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 1190-1202, 2019.

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

BILICI, Z.; OZAY, Y.; YUZER, A.; INCE, M.; OCAKOGLU, K.; DIZGE, N. Fabrication and characterization of polyethersulfone membranes functionalized with zinc phthalocyanines embedding different substitute groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 617, 2021

CAPELEZZO, A. P.; MOHR, L. C.; DALCANTON, F.; BARRETA, C. R. D. M.; MARTINS, M. A. P. M.; FIORI, M. A.; DE MELLO, J. M. M. Polímero biodegradável antimicrobiano através da aditivacão com compostos à base de zinco. **Química Nova**, v. 41, n. 4, p. 367-374, 2018.

FIGOLI, A.; SIMONE, S.; DRIOLI, E. Polymeric membranes. In: HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. J. (Orgs.). **Membrane fabrication**. Boca Raton: CRC Press, p. 3-44, 2015.

HUANG, X. jun et al. Immobilization and Properties of Lipase from *Candida rugosa* on Electrospun Nanofibrous Membranes with Biomimetic Phospholipid Moities. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 24, n. 2, p. 231-237, 2008.

LEIMHOFER, F.; BAUMGARTNE, B.; PUCHBERGER, M.; PROCHASKA, T. KONEGGER, T.; UNTERLASS, M. M. Green one-pot synthesis and processing of polyimide-silica hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 31, 2017.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; BARBOSA, R.; ITO, E.N. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional: Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.19, n. 4, p. 271-277, 2009.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2.ed. Dordrecht, NL: **Kluwer Academic Publishers**, USA; 1996.

SANTA ANA, M. F.; MORAES, L. S. Obtenção de Nanocompósito de Poliestireno - Poliétercetona com Argila aplicáveis as células a combustível do tipo PEM. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 76734-76746, 2020.

PETRUS, J. C. C.; TESSARO, I. C. Petrus & Tessaro - Operações Unitarias da Ind Alimentos - Processos de Separação com Membranas.pdf. In: **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. [s.l.: s.n.]. p. 251-299.

ZHAO, Y.; LI, N.; XIA, S. Polyamide nanofiltration membranes modified with Zn-Al layered double hydroxides for natural organic matter removal. **Composites Science and Technology**. v. 132, P.84-92, 2016.