

MEMBRANAS DE POLIAMIDA E HÍBRIDAS/CARVÃO ATIVADO PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES

Carolina Fontes de Sousa¹
Olga Elyzabeth Lucena Almeida²
Milena D arc Santos Ferreira³
Carlos Antônio Pereira de Lima⁴
Keila Machado de Medeiros⁵

INTRODUÇÃO

Conforme Ahmad; Guria; Mandal (2020), o óleo presente na Água residuária encontra-se de três formas: óleo livre ou disperso, que possui gotas grandes ($\geq 150 \mu\text{m}$); óleo emulsionado com tamanho de gota de óleo ($< 20 \mu\text{m}$) e óleo dissolvido contendo componentes de óleos solúveis em água, incluindo ácidos orgânicos e derivados de fenol.

Muitas técnicas são comumente usadas para a separação de água/óleo, por exemplo, gravidade ou centrifugação, precipitação eletrostática, flotação, desmulsificação, tratamento térmico, adsorção e tecnologia de separação por membranas (TAWALBEH *et al.*, 2018).

Os processos de separação por membranas (PSM) têm se destacado dentre as diversas técnicas usadas como alternativa eficiente para tratamento de efluentes oleosos (EZZATI; GOROUHI; MOHAMMADI, 2005; PADAKI *et al.*, 2015).

A maioria das membranas são produzidas utilizando materiais poliméricos sintéticos virgens ou materiais cerâmicos inorgânicos sintéticos. 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).

A inversão de fases é a técnica mais utilizada para obtenção de membranas poliméricas. Esta técnica pode ser realizada de duas formas: um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada formando um filme de fino, entre 20 e 200 μm ou a

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

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

³ Graduanda do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB-PB, milena.ferreira@aluno.uepb.edu.br ;

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

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

solução é extrusada como uma fibra oca e, posteriormente, precipitada em banho de não-solvente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

A produção de membranas híbridas é importante para melhoria dessas propriedades desejadas. Além disso, entre as principais vantagens destas membranas está a possibilidade da seleção de materiais diferentes para a película e para o suporte, aumentando consideravelmente a variabilidade na fabricação de membranas (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

É importante ressaltar que em todo processo de tratamento de efluentes busca-se a maior viabilidade, eficiência e economia possível. Cada vez mais, pesquisas são aprofundadas a fim de se alcançar formas de reaproveitamento de resíduos, com o intuito de reduzir os problemas causados ao meio ambiente. Portanto, levando em consideração a sustentabilidade ambiental, foi utilizada uma fibra sintética proveniente de resíduos descartados de uma indústria produtora de fios de náilon para reforço de pneus e produtos de borracha. E essa matriz polimérica, na forma de fibra, foi a base para a produção das membranas poliméricas e híbridas. Portanto, diante do contexto, esta pesquisa tem como objetivo produzir membranas de fibra sintética reciclada de poliamida e híbridas pela técnica de inversão de fases para aplicação na separação água/óleo da indústria petrolífera.

METODOLOGIA

Materiais

A matriz polimérica utilizada foi obtida a partir da fibra sintética de poliamida (PA), proveniente de resíduos descartados de uma indústria produtora de fios de náilon para reforço de pneus e produtos de borracha. O material polimérico foi disponibilizado por uma indústria localizada em Camaçari - BA/Brasil. O solvente forte utilizado para dissolver a matriz polimérica e obter as membranas poliméricas e híbridas foi o ácido fórmico, de fórmula química CH_2O_2 , com 85% de pureza P.A e massa molar média de 46 g.mol^{-1} , fabricado pela Vetec Ltda. A partícula inorgânica que foi utilizada para a preparação das membranas híbridas foi o carvão ativado (CA) com 90% de pureza, na forma de pó preto com $4 \mu\text{m}$ de diâmetro, de fórmula química, C, massa molar média de $12,01 \text{ g.mol}^{-1}$, fabricado pela Alphatec.

Metodologia

As membranas foram preparadas 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. Inicialmente, todos os materiais usados para a produção das membranas foram levados para estufa durante 24 horas e a temperatura de 80° C, para garantir que a umidade fosse removida. Logo depois as fibras sintéticas de PA, o CaCl₂ e seus respectivos híbridos com 1, 3, 5% em peso de CA foram dissolvidos em CH₂O₂. Além disso, em todas as soluções foram adicionadas 10% de CaCl₂ em relação a quantidade de sólidos presentes, sendo elas: a PA pura, a PA/1% CA, PA/3% CA e PA/5% CA, as quantidades foram baseadas no estudo realizado por Medeiros *et al.* (2019), estipulando em 20% de sólidos e 80% do solvente. As preparações das soluções contendo as fibras de poliamida ocorreram de forma gradual e lenta para evitar a formação de aglomerados, auxiliada por agitadores magnéticos na temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e por um período suficiente para dissolver os materiais presentes nas soluções. As soluções 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 ± 2 °C), observada pela medição que foi realizada por um termômetro, de forma que as placas ficaram completamente submersas até que as membranas precipitassem completamente. Este procedimento foi realizado em uma capela de exaustão. Logo após, a membrana foi removida da placa, lavada com água destilada e posteriormente, foi seca à temperatura ambiente.

Caracterização das Membranas

As viscosidades das soluções poliméricas e híbridas foram realizadas à temperatura ambiente à velocidade de 25 rpm em um Viscosímetro Rotativo Microprocessado fabricado pela Quimis Aparelho Científicos Ltda, realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – LDM/UAEMa/CCT/UFCG. As análises de porosidade e absorção de água foram realizadas 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.

Viscosidade

O equipamento converteu os valores de rotação em taxa de cisalhamento, e relacionou essa taxa com a viscosidade, fornecendo uma leitura exata. Para cada composição, a medição foi realizada em triplicata, podendo-se obter a média e o desvio padrão das viscosidades.

Absorção de água e Porosidade

O experimento de absorção, foi realizado com as membranas produzidas e secas à temperatura ambiente por 7 dias corridos e pesadas em balança analítica, posteriormente foram imersas em água destilada por cerca de 48 h com a temperatura em torno de 20° C. A seguir, as membranas úmidas foram imediatamente colocadas entre duas folhas de papel secas para remover gotas adicionais de água na superfície e então pesadas imediatamente. A porcentagem do conteúdo de água foi medida como a diferença de peso entre as membranas secas e úmidas (MNTAMBO et al., 2016). Para o cálculo de porosidade é levando em consideração o percentual, em massa, do material que é adicionado nas membranas híbridas (ANADÃO et al., 2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Viscosidade

Foi possível observar que a solução utilizada para a obtenção da membrana de PA66 pura apresentou uma viscosidade de aproximadamente 2229 mPa.s, resultado inferior aos valores obtidos para as membranas híbridas contendo 1, 3 e 5% de CA, que foram, respectivamente, 2549 mPa.s, 2846 mPa.s e 3260 mPa.s. Esse aumento pode ter ocorrido devido as propriedades adsorventes presentes no carvão ativado e devido sua grande área superficial. O aumento do volume de polímero aumenta a viscosidade da solução de polímero (NUSRAT et al., 2020). Ainda segundo Nusrat et al (2020) Quando um aditivo é adicionado à solução de polímero, ele interage com o polímero e o solvente de duas maneiras diferentes: aumenta a fração de volume do polímero e pode aumentar as interações entre os grupos funcionais presentes no sistema.

Porosidade

No gráfico plotado com os dados de porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CA com adição do sal CaCl_2 é ilustrada a porosidade da membrana de PA66 pura que foi igual a 62,893%, aumentando gradativamente para 63,352%, 70,046% e 75,809% para as membranas contendo 1, 3 e 5% em peso de CA, respectivamente. Isso ocorreu provavelmente devido o carvão ativado ser um material de carbono amorfo com uma porosidade altamente desenvolvida, caracterizado por conter excelentes propriedades texturais como uma elevada área superficial, porosidade e distribuição uniforme de poros e contribuir para aumentar a resistência química superficial das membranas (KWIATKOWSKI, 2012). Outro motivo que pode explicar esse comportamento é a adição do sal CaCl_2 como agente

porogênico na membrana. O sal promove uma modificação na morfologia, variando a formação, tamanho e quantidade de poros dessas membranas (SANTOS-FILHO et al., 2019).

Absorção de água

Observa-se a partir do gráfico que ocorreu uma elevação na capacidade de absorção de água ao introduzir um maior percentual de CA na preparação das membranas, provavelmente devido às propriedades que possui o carvão ativado, bem como o caráter hidrofílico deste composto inorgânico (KWIATKOWSKI, 2012). Pode-se observar que o aumento de água absorvida nas membranas híbridas com 1%, 3% e 5% em peso de CA foram os valores de porcentagem iguais a 70,22%, 74,74%, e 82,49%, respectivamente. Em relação à membrana de PA66 pura, esta apresentou uma baixa absorção de água quando comparadas as membranas híbridas. Os resultados da absorção de água dependem principalmente da porosidade das membranas. Portanto, o aumento da porosidade aumenta a sua capacidade de absorção de água (Nayak *et al.*, 2017). É importante destacar que o carvão ativado é um material amorfo que possui uma alta porosidade, influenciando diretamente no aumento da porosidade e absorção de água pelas membranas híbridas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que foi possível obter as membranas de fibra reciclada de poliamida e híbridas com carvão ativado, as viscosidades das soluções poliméricas híbridas foram superiores em relação à viscosidade da membrana de poliamida pura. Esse aumento pode ter ocorrido devido as propriedades adsorventes e elevada área superficial presentes no carvão ativado. Também pode-se concluir que houve uma elevação na porosidade devido ao carvão ativado ser um material amorfo com uma porosidade altamente desenvolvida, caracterizado por conter excelentes propriedades texturais como uma elevada área superficial e também, pode-se explicar esse comportamento pela adição do sal CaCl_2 como agente porogênico na membrana. E concluiu-se também que houve um aumento na capacidade de absorção de água das membranas com a incorporação de CA na membrana polimérica.

Palavras-chave: Resíduo; Carvão Ativado, Membranas híbridas, Inversão de fase.

REFERÊNCIAS

AHMAD, T.; GURIA, C.; MANDAL, A. A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101289, 2020.

ANADÃO, P., SATO, L. F., MONTES, R. R., DE SANTOS, H. S., Polysulphone/montmorillonite nanocomposite membranes: effect of clay addition and polysulphone molecular weight on the membrane properties, **Journal of Membrane Science**, v. 455, p. 187-199, 2014.

EZZATI, A.; GOROUHI, E.; MOHAMMADI, T. Separation of water in oil emulsions using microfiltration. **Desalination**, Desalination and the Environment. v. 185, n. 1, p. 371-382, 2005.

HABERT, A. C.; BORGES, C. PIACSEK. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. [s.l.] Editora E-papers, 2006.

KWIATKOWSKI, J. F. (ED.). **Activated carbon: classifications, properties and applications**. New York: Nova Science Publishers, 2012.

MEDEIROS, K. M., MEDEIROS, N. V., LIMA, D. F, LIMA, C. A., ARAÚJO, E. M., & LIRA, H. L. Hybrid Microporous Membranes Applied in Wastewater Treatment. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1, p. 1800037, 2019.

MNTAMBO, S. A.; MDLULI, P. S.; MAHLAMBI, M. M.; ONWUBU, S. C.; NXUMALO, N. L. Synthesis and characterisation of ultrafiltration membranes functionalised with c18 as a modifier for adsorption capabilities of polyaromatic hydrocarbons. **Water SA**, v. 45, p. 131-140, 2019

NAYAK, M. C., ISLOOR, A. M., MOSLEHYANI, A., & ISMAIL, A. F. Preparation and characterization of PPSU membranes with BiOCl nanowafers loaded on activated charcoal for oil in water separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 293-301, 2017.

NUSRAT, H.; MASOUD, R.; FARHAD, I.; MOHTADA, S. Separation and Purification Technology Development of underwater superoleophobic polyamide-imide (PAI) micro filtration membranes for oil/water emulsion separation. **Separation and Purification Technology**, v. 238, 2020

PADAKI, M., MURALI, R. S., ABDULLAH, M. S., MISDAN, N., MOSLEHYANI, A., KASSIM, M., A., HILAL, N. ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197-207, 2015.

SANTOS-FILHO, E. A., DE MEDEIROS, K. M., ARAÚJO, E. M., FERREIRA, R. D. S. B., OLIVEIRA, S. S. L., & DA NÓBREGA MEDEIROS. Membranes of polyamide 6/clay/salt for water/oil separation. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105313, 2019.

TAWALBEH, M., AL MOJJLY, A., AL-OTHMAN, A., & HILAL, N. Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water. **Desalination**, v. 447, p. 182-202, 1 dez. 2018.