

OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA RECICLADA E HÍBRIDAS PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES

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

INTRODUÇÃO

Desde o início da década de 1970, os PSM surgiram como alternativa aos métodos clássicos, tais como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Desde então, uma série de melhorias ocorreram para tornar as membranas mais adequadas para uma grande diversidade de aplicações (OBOTEY EZUGBE; RATHILAL, 2020).

Dessa forma, as membranas tem ganhado um importante lugar no setor industrial. Sua principal propriedade é controlar a taxa de permeação de espécies químicas, contidas em uma mistura, através de uma barreira seletiva, permitindo que uma espécie permeie livremente, enquanto retém outras espécies indesejadas (BAKER, 2004). Membrana pode ser definida, de forma geral, como uma barreira que separa duas fases e que restringe de forma total ou parcial o transporte de uma ou mais espécies químicas de maneira seletiva (TAKHT RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009).

Entre as diversas técnicas usadas para realizar o tratamento de efluentes, uma que tem se destacado é o processo de separação por Membranas, que Segundo Singh (2015) são operações contínuas em estado estacionário que são constituídas de três fluxos: Alimentação, produto (permeado) e retido (concentrado).

A separação na membrana é governada pela natureza química e física do material da membrana. A separação ocorre devido a diferenças de tamanho e forma, propriedades químicas ou carga elétrica das substâncias a serem separadas, por exemplo, as membranas

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, camylla.barbosa.silva@aluno.uepb.edu.br ;

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

⁴Doutor 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 Grade – UFCG - PB, keilamedeiros@ufrb.edu.br;

microporosas controlam a separação por tamanho e discriminação (SINGH, 2015). Membranas poliméricas têm sido desenvolvidas para uma grande variedade de processos industriais como nanofiltração, microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e permeação de gases. Sua aplicação depende do material ao qual é produzida e de sua estrutura morfológica (KOJUCH et al ., 2014).

A inversão de fases é a técnica mais utilizada para obtenção de membranas poliméricas. Nesta técnica uma solução de polímero líquido é precipitada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero que forma a matriz da membrana e uma fase líquida pobre em polímero que forma os poros da membrana (BAKER, 2004).

As poliamidas têm uma boa resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos; a óleos vegetais, animais, minerais e à gorduras; sais em soluções neutras ou alcalinas; cetonas; ésteres; álcoois; ácidos orgânicos, exceto ácido fórmico. As resinas de poliamida apresentam várias propriedades que as colocam, no campo da aplicação, como um dos materiais mais nobres, técnicos e versáteis. Todas as poliamidas são higroscópicas, isto é, absorvem água, contudo, são altamente impermeáveis a gases. Estas apresentam algumas vantagens, tais como: alta resistência à fadiga, boa resistência ao impacto, alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de atrito, resistência a intempéries, ótimas propriedades mecânicas e são recicláveis (WIEBECK; HARADA, 2005). Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo produzir membranas de fibra sintética reciclada de poliamida e híbridas com carvão ativado pela técnica de inversão de fases.

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

A análise do ângulo de contato (AC) foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas-LDM da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMa do Centro de Ciência e Tecnologia - CCT da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. O ensaio de permeação a vapor d'água (PVD) foi realizado segundo a norma ASTM E96 (ASTM, 2005), utilizando-se o método gravimétrico, no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

Ângulo de contato

A análise do ângulo de contato (AC) das membranas de PA pura e de seus híbridos, foi realizada em um equipamento de ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics (SEO), que ao ser posicionado acima de uma superfície plana, executou a medição. A água foi depositada manualmente por um dosador micrométrico, formando uma gota do líquido, que foi colocada sobre a membrana e captada pela câmera embutida no

equipamento, formando 30 imagens capturadas da gota em contato com a superfície de cada membrana, durante um período total de 300 segundos. Essas imagens foram analisadas por meio do software *Surfaceware 8*, e partir destas, foi obtido o AC formado entre a interface sólido/líquido de cada membrana.

Permeação à vapor de água

Foi determinado o peso e a espessura das membranas, posteriormente, 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 estivesse 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 haja 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. A permeabilidade dos filmes foi determinada segundo a Equação 1, em que P é a permeabilidade dos filmes em barrer, G é a massa que passa através do filme por unidade de área e tempo que foi determinada pelo cálculo da inclinação da reta da perda de massa dos potes por unidade de área em função do tempo, h é a espessura do filme, V_0 é $22,414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ que é o volume molar normal em condições padronizadas de temperatura e de pressão (0°C , 1 atm) do vapor de água, M é $18,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ que é a massa molar da água, P_v é a pressão de vapor da água à temperatura do experimento e Δu é a diferença de umidade relativa do ar entre o interior do pote e o exterior.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ângulo de contato

Com o intuito de avaliar as propriedades hidrofílicas e/ou hidrofóbicas da superfície utilizou-se a análise de ângulos de contato. De acordo com Mousa; Alfadhel; Abouel Nasr (2020) a hidroflicidade desempenha um papel vital na função de anti-incrustação e na permeabilidade das membranas. As membranas hidrofílicas possuem um $AC < 90^\circ$, enquanto as membranas hidrofóbicas têm um $AC > 90^\circ$.

O gráfico obtido a partir dos dados de ângulo de contato em função do tempo ilustra os AC para água das membranas de PA66 pura e suas híbridas com 1, 3 e 5% de CA, com adição do CaCl_2 . Pode-se observar que a membrana de PA66 pura apresentou um valor de AC igual a $39,16035^\circ$, este foi superior aos obtidos pelas membranas híbridas de 1, 3 e 5% em peso de CA, que foram, respectivamente iguais a: $30,64612^\circ$, $29,57756^\circ$ e $25,94101^\circ$.

De modo geral, a hidrofiliçidade da membrana é maior enquanto os valores do ângulo de contato são menores. Os valores do ângulo de contato são diminuídos aumentando a concentração do aditivo de CA ao polímero (NAYAK et al. 2017). O carvão ativado contém na sua composição algumas cinzas derivadas da matéria-prima, a quantidade de cinzas varia de 1% a 12%; a essa cinza presente no carvão ativado aumenta sua hidrofiliçidade (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2011). Na pesquisa foram apresentados os valores e imagens AC das membranas de PA66 pura e seus híbridos nos tempos de 10 s, 50 s, 150 s, 200 s e 300 s.

Permeação a vapor de água

A partir dos valores obtidos no ensaio de permeação a vapor de água (PVA) para a membrana pura e para seus híbridos contendo 1, 3 e 5% em peso de CA, pode-se observar que houve um aumento na permeação de vapor de água nas membranas híbridas em relação à membrana pura, com exceção da membrana elaborada com 5% de CA. Resultado semelhante foi obtido por Correia et al. (2019) quando observaram o aumento da permeabilidade à água nos híbridos de poli (butileno adipato co-tereftalato) e CA associando o aumento da PVA pela presença das cavidades porosas presentes na superfície do aditivo.

Ainda de acordo com a Figura 19, foi constatado que essa redução no valor de PVA pela membrana com 5% de CA pode ser explicada pela formação de aglomerados do carvão ativado, agindo como barreiras físicas, atuando como agente nucleante e esses caminhos tortuosos que se formaram ao longo de suas seções transversais, diminuíram a passagem do vapor por esta membrana híbrida de maior percentual. Este resultado também foi constatado por (FERNANDES *et al.*, 2018). Kwiatkowski (2012) explica que nanotubos de carvão geralmente têm uma forte tendência a aglomerar devido ao seu tamanho nanométrico e sua alta energia de superfície.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que foi possível obter membranas de poliamida e híbridas de carvão ativado. Também foi possível constatar que as membranas com adição de carvão ativado apresentaram menores valores de ângulos de contato se comparado com a membrana de PA66 pura, correspondendo a uma maior hidrofiliçidade. De modo geral as membranas híbridas obtiveram a capacidade de permeação do vapor de água através da membrana superior a membrana pura, com exceção a membrana de PA 66/ 5% CA. Essa redução obtida pela membrana de 5% pode ser explicada pela formação de aglomerados de carvão ativado, dificultando assim, a sua permeação a de vapor água. A incorporação das partículas de carvão ativado nas membranas poliméricas promoveu alterações na microestrutura das membranas

reduzindo o ângulo de contato e elevando, de modo geral, a permeação à vapor de água através das membranas.

Palavras-chave: Resíduo; poliamida, Carvão Ativado, Membranas .

REFERÊNCIAS

BAKER, R. W. **Membrane separations technology and applications**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004.

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

KOJUCH, L. R., DE MEDEIROS, K. M., ARAÚJO, E. M., & DE LUCENA LIRA, H. Obtaining of Polyamide 6.6 Plane Membrane Application in Oil-Water Separation. **Materials Science Forum**, v. 775–776, p. 460-464, 2014.

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.

MOUSA, H. M.; ALFADHEL, H.; ABOUEL NASR, E. Engineering and Characterization of Antibacterial Coaxial Nanofiber Membranes for Oil/Water Separation. **Polymers**, v. 12, n. 11, 2020.

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.

OBOTEY EZUGBE, E.; RATHILAL, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. **Membranes**, v. 10, n. 5, 2020.

SINGH, R. **Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation**. Second edition ed. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2015.

TAKHT RAVANCHI, M.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, n. 1, p. 199-244, 15 jan. 2009.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia. Tecnologia e Aplicações**. 1ª edição ed. São Paulo: Artliber, 2005.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2011.