

## MEMBRANAS PLANAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE IMERSÃO POR PRECIPITAÇÃO

Edson Antônio dos Santos Filho<sup>1</sup>; Bruna Aline Araújo<sup>1</sup>; Aline Florindo Salviano<sup>1</sup>; Keila Machado de Medeiros<sup>1</sup>; Edcleide Maria Araújo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande. edson.a.santos.f@gmail.com

### Introdução

Atualmente, membranas estão sendo muito utilizadas como microfiltros para o tratamento de água, principalmente os efluentes, que é um dos grandes poluentes de águas potáveis de hoje em dia. As membranas podem ser caracterizadas como um processo de separação por membrana (PSM), e são utilizadas ao invés de filtros comuns que são incapazes e ineficientes quando comparado com elas (ANADÃO, 2010; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O método mais utilizado na obtenção de membranas poliméricas é a inversão de fases, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino em uma placa de vidro ou extrusada como uma fibra oca, e posteriormente precipitada em um banho de não solvente (POLETTO et al., 2012). A membrana é formada pela instabilização da solução e precipitação do polímero. Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas (BRAMI et al., 2017).

Nos últimos anos os nanocompósitos poliméricos têm provocado grande interesse da indústria e do meio acadêmico (CARISUELO et al., 2015; BURGOSMÁRMOL, 2017). Recentemente, vários tipos de argilas como a bentonita, cujo argilomineral predominante é a montmorilonita, tem sido largamente utilizada como reforço na produção de nanocompósitos poliméricos (PAIVA et al., 2008). As cargas minerais do tipo bentonita são abundantes na região da Paraíba, elas vêm sendo utilizadas em nanocompósitos e apresentando resultados promissores para as aplicações membranas de nanocompósitos, dessa forma, o estudo destas é interessante não só do ponto de vista tecnológico, mas também um incentivo para as indústrias locais (LEITE et al., 2009). Os nanocompósitos poliméricos já vêm sendo bastante estudados na obtenção de membranas poliméricas, obtendo resultados promissores no tratamento de efluentes líquidos.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de membranas planas a partir da técnica de imersão por precipitação para o tratamento de águas.



## Metodologia

Inicialmente foram feitas soluções, onde foram dissolvidos a poliamida 6, 20% de  $\text{CaCl}_2$  e a argila (para os nanocompósitos) com 1, 3, 5% em peso em ácido fórmico por 24 horas. As soluções preparadas foram espalhadas, com o auxílio de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,1 mm, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de água destilada (não solvente), na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas. A membrana permaneceu no banho até que sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada. Foi utilizado 20% do sal inorgânico  $\text{CaCl}_2$  como aditivo, para assim ele atuar como um agente porogênico.

## Caracterização dos Materiais

As análises de DRX da argila e das membranas foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre  $2\theta$  de  $1,5^\circ$  a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . As amostras da argila foram caracterizadas na forma de pó.

A análise do ângulo de contato das membranas, foi realizada pelo método da gota séssil, através de 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 é captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente foi analisada no software. Esta análise foi feita a partir da membrana na forma de filme plano.

As medidas de permeação a vapor d'água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E96, onde foram utilizados recipientes com água destilada. As membranas foram fixadas na superfície dos recipientes e estes foram depositados em um ambiente com temperatura e umidade controladas, por um período de 1 semana. Foram utilizadas três amostras de cada composição.

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMa/UFCG. Enquanto que, o ângulo de contato e a permeação ao vapor d'água foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da UAEMa/UFCG.

## Resultados e Discussão

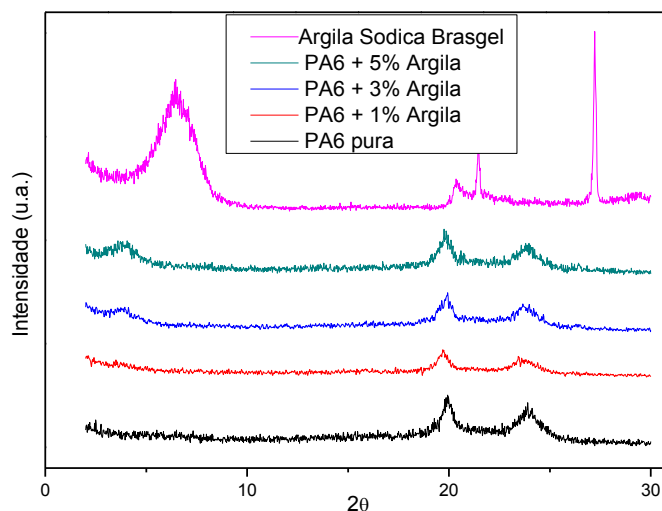
O difratograma da argila ilustrado na Figura 1 ilustra picos característicos de bentoníticas contendo materiais acessórios, como caulinita (C) e quartzo (Q), no intervalo  $18-27^\circ$ , e um pico em

5,93° indicando a distância interplanar basal  $d_{001}$  de 14,95 Å, que é característico da montmorilonita (M) contendo íons  $\text{Na}^+$  na estrutura com uma pequena hidratação. Este resultado foi reportado por Souza Santos (1992), Medeiros (2014), Matos (2016).

De acordo com os difratogramas das membranas também mostrados na Figura 1, pode-se perceber a presença de dois picos, cujos valores são de aproximadamente 20° e 24°, para todas as composições dos nanocompósitos preparados com a poliamida 6. O aparecimento de ambos os picos deve-se à formação de uma fase cristalina característica das poliamidas, denominada de fase  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  (alfa). Os planos cristalinos de difração (100) e (002)/(202), são referentes as fases  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  da poliamida 6, respectivamente (KOHAN, 1995).

Nas membranas de nanocompósitos com 1, 3 e 5% de argila, adicionando 20% de  $\text{CaCl}_2$ , observa-se o aparecimento de um pico em 4,0°, provavelmente devido a uma intercalação parcial do polímero entre as lamelas da argila. Além disso, foi constatado que a intensidade deste pico foi proporcional ao aumento do percentual de argila adicionado na membrana de poliamida. Este efeito também pôde ser notado por Medeiros (2014).

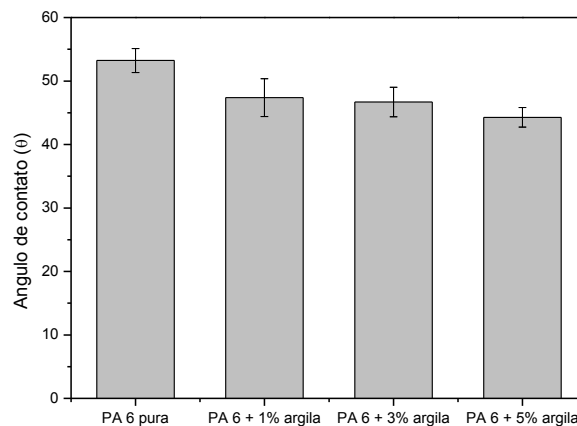
**Figura 1** – Difratograma da Argila Sódica Brasgel e das membranas de PA6 e seus nanocompósitos.



Os resultados dos ângulos foram realizados a partir da análise de 5 áreas diferentes ao longo de cada membrana e feito a média dos valores dos ângulos obtidos, conforme ilustrado na Figura 2 com seus valores de desvios.

É possível observar que todas as membranas apresentaram superfície hidrofílica, tendo em vista que todos os ângulos estão na faixa entre 0° e 90°. Para a membrana de PA6 pura, nota-se uma menor hidroflicidade, obtendo um maior ângulo comparando com as de nanocompósitos.

**Figura 2** - Média dos ângulos de contato para água destilada das membranas de PA6 e de nanocompósitos.



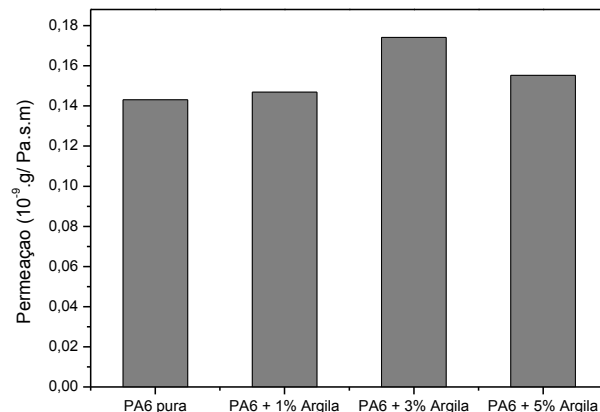
Observa-se também que o aumento gradativo do teor de argila adicionado nas membranas de nanocompósitos, propiciou uma diminuição no ângulo de contato e conseqüentemente aumento da sua hidrofiliçidade. Esse efeito provavelmente está associado à argila atuar como agente hidrofílico, aumentando a afinidade com a água.

Segundo Medeiros (2016) a inclusão de argila afeta diretamente a morfologia da membrana, aumentando o seu caráter hidrófilo, contribuindo para uma melhoria da permeação da água através da membrana. Isto porque a argila facilita a formação de ligações de hidrogênio. Este fato, também foi observado neste trabalho, sendo interessante, pois favorece a aplicação destas membranas em processos de microfiltração. Esses resultados também foram encontrados por Medeiros (2014) e Matos (2016).

Além disso, uma condição para que a água seja absorvida pela superfície da membrana é que a força de adesão água/argila exceda o trabalho de coesão da água, ocorrendo a molhabilidade da superfície hidrofílica da argila pela água. Como a argila tem uma maior afinidade com a água devido ao seu caráter hidrofílico, pode-se explicar este comportamento da gota na membrana, quando a mesma contém uma quantidade maior de argila. Este resultado foi também observado por Yu et al. (2014) e Medeiros (2014).

A Figura 3 ilustra os valores obtidos para a permeação ao vapor d'água. A membrana de PA6 pura, apresentou uma baixa permeação ao vapor d'água quando comparada com as membranas com argila, provavelmente devido à obtenção de poros pequenos presentes na sua superfície. De maneira geral, a adição da argila, independente do percentual utilizado, promoveu um aumento da permeação devido à argila atuar como agente porogênico, aumentando os poros da superfície de topo, facilitando assim a absorção de água pelas membranas de nanocompósitos.

**Figura 3** - Permeação a vapor d'água para as membranas de PA6 e dos nanocompósitos



## Conclusões

Membranas planas por precipitação da poliamida6 e de seus respectivos nanocompósitos com a incorporação de um aditivo (CaCl<sub>2</sub>) foram desenvolvidas. O difratograma de DRX da argila apresentou picos característicos de bentonitas, proveniente de Boa Vista – PB, contendo também em sua composição materiais acessórios. No difratograma de DRX obtido das membranas foi possível perceber picos característicos da poliamida 6. Todas as membranas apresentaram superfície hidrofílica, tendo em vista que todos os ângulos estão na faixa entre 0° e 90°, e a introdução da argila favoreceu o aumento do ângulo de contato, provavelmente por ter atuado com agente porogênico. Na permeação ao vapor d'água nota-se que a adição da argila, independente do percentual utilizado, promoveu um aumento da permeação, devido ao aumento dos poros superficiais destas membranas. Diante do exposto estas membranas apresentam potencial para o tratamento de águas.

## Referências Bibliográficas

- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- BRAMI, M. V.; OREN, Y.; LINDER, C.; BERNSTEIN, R. Nanofiltration Properties of Asymmetric Membranes Prepared by Phase Inversion of Sulfonated Nitro-Polyphenylsulfone. **Polymer**, v. 111, p. 137-147, 2017.
- BURGOS-MÁRMOL, J. J.; PATTI, A. Unveiling the Impact of Nanoparticle Size Dispersity on the Behavior of Polymer Nanocomposites. **Polymer**. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.081

CARISUELO, J. P.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Diffusion Modeling in Polymer-Clay Nanocomposites for Food Packaging Applications Through Finite Element Analysis of TEM Images. **Journal of Membrane Science**, v. 482, p. 92-102, 2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**. E-papers serviços editoriais, Rio de Janeiro, 2006.

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Handbook**. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; BARBOS, 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**. vol. 19, n. 4, pp. 271-277, 2009.

MATOS, M. C. C. M. **Membranas De Poliamida 6/Argila Sódica Para Aplicação No Setor Petrolífero**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

MEDEIROS, K. M. **Membranas Microporosas Híbridas de Poliamida Aplicadas no Tratamento de Emulsões Oleosas da Indústria Petrolífera**. 185 f. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, 2014.

MEDEIROS, V. N. **Desenvolvimento de Membranas de Poliétersulfona por Inversão de Fases**. 102 f. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, 2016.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

POLETO, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M. S.; SANTOS, V.; ZENI, M. Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida 66 Preparadas com Diferentes Solventes. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 273-277, 2012.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda., v. 3, 1992.

YU, H. Y.; KANG, Y.; LIU, Y.; MI, B. Grafting Polyzwitterions onto Polyamide by Click Chemistry and Nucleophilic Substitution on Nitrogen: A Novel Approach to Enhance Membrane Fouling Resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 449, p. 50-57, 2014.