

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Keila Machado de Medeiros¹
Carlos Antônio Pereira de Lima²

INTRODUÇÃO

As poliamidas apresentam polaridade na carbonila ($-C=O$), produzindo pontes de hidrogênio entre ela e o hidrogênio do grupo amida ($-NH$) da cadeia vizinha, gerando fortes ligações secundárias, aumentando as forças intermoleculares, gerando cristalinidade e, por conseguinte aumentando a temperatura de fusão cristalina (T_m) (CANEVAROLO, 2006).

Na solubilização deste termoplástico semicristalino polar, podem ocorrer interações específicas entre o solvente e o polímero, facilitando a solubilização. Apesar da alta cristalinidade, as poliamidas são solúveis em ácido fórmico à temperatura ambiente. Deve existir semelhança química e estrutural entre o polímero e o solvente, ou seja, semelhante dissolve semelhante. Para um dado par polímero/solvente, a solubilidade é aumentada com o aumento da temperatura e/ou redução da massa molecular da cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2006).

A presença da água em poliamidas reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) de 75 °C, característico da poliamida seca, para até 0 °C quando encharcado com 6,4% em peso de água. A absorção de água pela poliamida é natural e acontece quando esta é exposta ao meio ambiente. As moléculas de água vão se alojar entre as cadeias, se posicionando nas pontes de hidrogênio. Quanto maior o número dessas pontes, i.e., menor o número de metilenos no mero, maior a umidade relativa, maior o tempo e a área de exposição, e conseqüentemente, maior será o nível de absorção de água. Se o material nessa condição for aquecido, a molécula de água próxima da ligação amida levará à reação de hidrólise, com a cisão da cadeia e conseqüente redução da massa molecular. Este fato pode ser evitado via secagem criteriosa da poliamida úmida antes de seu processamento (WIEBECK e HARADA, 2005; CANEVAROLO, 2006).

As poliamidas alifáticas apresentam estruturas diferentes dependendo do número de metilenos existentes e do número de paridades que contém a sua estrutura. As poliamidas apresentam três estruturas cristalinas α , γ e β . Na poliamida6 é predominante a forma α e menos do que 3% das formas cristalinas estão no arranjo γ . A forma cristalina β é normalmente formada em amostras resfriadas rapidamente, é uma fase metaestável com graus variáveis de desordem ou defeitos como o empilhamento de cadeias antiparalelas e paralelas e as falhas na formação das ligações das pontes de hidrogênio (GONELLA, 2007).

Os solventes mais comuns para poliamida6 são: ácido fórmico, ácido acético, fenóis e cresóis. Devido à flexibilidade de sua cadeia, apresenta transição dúctil-frágil na realização de testes de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna a PA6 um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos (ARAÚJO, 2001).

¹ Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - PB, keilamedeiros@ufrb.edu.br;

² Professor orientador: Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB - PB, caplima@uepb.edu.br

A poliamida6, apresenta um número de paridade igual a 6, indicando 6 átomos de carbono ao longo de sua estrutura. A conformação das ligações e as formas de vibração molecular para o metileno (-CH₂-) ao longo da cadeia da poliamida6 estão definidas pela distância das conexões, ângulos de conexão e ângulos de torção fora e dentro do plano, (GARCÍA, 1994).

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 et al., 2006).

A técnica de imersão e precipitação por espalhamento simples consiste na imersão de um filme polimérico plano, em um banho de não-solvente. O transporte de componentes é realizado entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, provocando a separação da fase líquido-líquido e posterior precipitação da solução polimérica. Este método permite uma grande flexibilidade na variação da morfologia, a depender do solvente e do não-solvente utilizado (CARVALHO, 2005).

A solução utilizada pode constituir-se de polímero e solvente ou de polímero, solvente e aditivo (não-solvente, polímero, sal ou ácido de Lewis). A qual é colocada num suporte apropriado e espalhada por meio de um bastão de vidro com uma espessura que pode variar entre 50-500 µm. O filme polimérico pode ser exposto ao ar ambiente por um determinado período de tempo. Embora tal exposição seja dispensável, dependendo da volatilidade do solvente empregado, esta etapa preliminar pode ser considerada como fator decisivo para obtenção da camada seletiva (PEREIRA e CARVALHO, 2007).

Posteriormente, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação constituído de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura solvente/não-solvente. Devido à diferença de potencial químico do solvente e do não-solvente entre as duas fases colocadas em contato, será estabelecido um fluxo de solvente para o banho e um fluxo de não-solvente para dentro da solução polimérica (PEREIRA e CARVALHO, 2007).

Dependendo das características do sistema, como natureza do polímero, do solvente e não-solvente, presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a microfiltração até a separação de gases (HABERT et al., 2006).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo analisar os parâmetros físico-químicos dos efluentes gerados na produção de membranas poliméricas.

METODOLOGIA

Materiais

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a matriz polimérica foi a poliamida 6, fornecida pela Rhodia/SP. O ácido fórmico fabricado pela Vetec, São Paulo/SP, foi utilizado como solvente para dissolver a matriz polimérica e produzir as membranas. O sal utilizado como aditivo foi o cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂.2H₂O) P.A, fabricado pela Vetec.

Métodos

A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão. Esta técnica é a mais utilizada para produção de membranas microporosas. Esta técnica caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica obtida através da indução do estado de supersaturação na mesma, promovida por alterações, em sua natureza química, composição, temperatura ou pressão. Desta forma, a

solução torna-se intrinsecamente instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições distintas, uma rica (sólida) e outra pobre (líquida) em polímero (MULDER, 1997).

Caracterização das Membranas

Os parâmetros físico-químicos do efluente gerado na obtenção das membranas foram analisados pelo potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica e teor de ácido e cloreto, inerentes ao banho de precipitação das membranas poliméricas com e sem cloreto de cálcio. Todas as determinações foram retiradas do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (RICE et al., 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de obtenção da membrana por inversão de fases, promoveu a troca do solvente (ácido fórmico) pelo não-solvente (água), acelerando o poder de solubilização do CaCl_2 que estava sobre a membrana. Devido à natureza polar da água, o CaCl_2 , que é um composto iônico hidrofílico, pode se dissociar em seus íons, Ca^{+2} e 2Cl^- , o que significa que o lado da molécula da água que contém os átomos de hidrogênio (+) atrairão os íons Cl^- , e os íons Ca^{+2} serão atraídos pelo lado do átomo de oxigênio da água, constituída por dipolos moleculares que estabilizam as cargas elétricas, formando ligações entre o sal e a água, mediante a existência de forças polares e de dispersão. Este processo é chamado de hidratação. Algumas ligações de hidrogênio entre as moléculas de água serão dissociadas neste processo, antes que as novas ligações entre água e os íons possam ser formados. Uma vez que a dissociação e formação de ligações envolvem absorção e liberação de energia, há uma alteração de temperatura que é notada na solução. A dissolução que ocorre entre o CaCl_2 e a água resulta no aquecimento da solução (libera calor, exotérmica), ou seja, o calor exigido para romper as ligações de hidrogênio é menor que o calor requerido para formar novas ligações. Embora a hidratação seja um processo muito comum, o solvente não tem que ser a água. Isto pode ocorrer quando qualquer soluto é dissolvido em um solvente polar e denominado de solvatação. Estas características físico-químicas foi observada por Shriver e Atkins (2008). Os íons de Ca^{+2} presentes nos 10% de CaCl_2 , promoveram uma elevada energia de hidratação, devido a água de constituição presente na sua estrutura cristalina. Desta forma, estes íons são precipitados facilmente na fase aquosa, acelerando o processo de formação das membranas, processo também notado por Bulte et al. (1994).

O CaCl_2 é um soluto que se dissocia facilmente no ácido fórmico na etapa de preparação da solução, ocorre uma reação química por uma rota de substituição nucleofílica de acila, entre o grupo (-OH) do ácido fórmico e o íon Cl^- do CaCl_2 , promovendo a formação de cloreto de ácido (H-COCl) na solução polimérica, antes da precipitação. O cloreto de ácido está entre os mais reativos derivados dos ácidos carboxílicos, porque o átomo de cloro do CaCl_2 é bastante eletronegativo e, desta forma, facilita a retirada de elétrons do carbono da carbonila presente na fórmula estrutural do ácido fórmico (H-COOH). Na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, o cloreto de ácido formado reage facilmente com a água para formar os ácidos carboxílicos. Essa reação de hidrólise é um típico processo de substituição nucleofílica de acila, e é iniciada pelo ataque da água no grupo carbonila do cloreto de ácido. O intermediário tetraédrico sofre a eliminação de Cl^- e a perda de H^+ para gerar o produto ácido carboxílico mais HCl (MCMURRY, 2011).

Analisando os parâmetros físico-químicas, pode-se verificar que os valores do pH obtidos possuem características ácidas ($\text{pH} < 7$) e que o banho de precipitação gerado pela

MPA6 pura/ CaCl_2 apresentou um $\text{pH} = 1,89$, valor um pouco mais ácido se comparado com o $\text{pH} = 2,16$ obtido pelo efluente gerado pela MPA6 pura. O CaCl_2 é um sal derivado de um ácido inorgânico forte produzido entre a reação do ácido clorídrico (HCl) e o carbonato de cálcio (CaCO_3). Além disso, o cloreto de ácido formado na solução polimérica antes da precipitação reage facilmente com a água do banho de precipitação, gerando ácido carboxílico e ácido clorídrico (HCl). Isso significa que, o H^+ do HCl é facilmente ionizável ficando livre na solução, e gerando um pH mais ácido.

De acordo com a condutividade elétrica de $3,84 \text{ mS/cm}$ que foi obtida no efluente gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 , valor superior se comparado com $2,69 \text{ mS/cm}$ obtido pelo efluente gerado pela MPA6 pura, provavelmente ocorreu devido à reação entre o sólido iônico (CaCl_2) e o ácido forte (CH_2O_2) que são substâncias que se encontram quase que totalmente ionizadas em solução. Além disso, o cloreto de ácido formado na solução polimérica, reage com a água, gerando ácido carboxílico mais HCl . O cloreto de hidrogênio formado, é dissolvido pela água, ocorrendo o rompimento na ligação covalente entre o átomo de hidrogênio e o átomo de cloro, originando os íons livres H^+ e Cl^- , responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica da água residual gerada pela MPA6 pura/ CaCl_2 .

O teor de ácido fórmico foi obtido através de uma análise quantitativa volumétrica pela adição do indicador fenolftaleína. Foi obtido um valor de 13.800 ppm para a MPA6 pura/ CaCl_2 , que foi superior se comparado com o efluente obtido pela MPA6 pura que foi de 11.500 ppm . Esta diferença de 2.300 ppm pode ter ocorrido, pois além do haleto de ácido formado na solução pela introdução do CaCl_2 , formar HCl através de uma reação química com a água, deve ser levado em consideração o CH_2O_2 presente no banho de precipitação gerado pela etapa da troca do solvente pelo não-solvente, contribuindo desta forma, para o aumento do teor de ácido no efluente gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 .

A presença de cloreto foi constatado de forma qualitativa, através da adição de nitrato de prata, formando um precipitado branco leitoso no efluente gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 , inerente aos íons livres Cl^- , dissociados pelo HCl presente na água do banho de precipitação desta membrana. Contrariamente, não há indícios do teor de cloreto, pois não houve mudança de coloração, permanecendo incolor o efluente gerado pela MPA6 pura, confirmando que não existe cloreto na estrutura molecular da PA6 e do CH_2O_2 . É importante ressaltar, que não foi possível realizar uma análise quantitativa, pois esta técnica não é adequada para verificar efluentes que possuem uma alta concentração de ácido. Portanto, o ácido fórmico contido no efluente, atuou dissolvendo o precipitado de cromato de prata (Ag_2CrO_4) que deveria ser formado, dificultando a visualização da cor vermelha, que seria o ponto de virada desejado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

O CaCl_2 se dissociou facilmente no ácido fórmico na etapa de preparação da solução, ocorre uma reação química por uma rota de substituição nucleofílica de acila, entre o grupo ($-\text{OH}$) do ácido fórmico e o íon Cl^- do CaCl_2 , promovendo a formação de cloreto de ácido (H-COCl) na solução polimérica, antes da precipitação.

Portanto, a partir dos parâmetros físico-químicos (pH , condutividade elétrica, teor de ácido fórmico e cloretos) do efluente gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 foi confirmada a presença do cloreto de ácido na solução polimérica, bem como do ácido clorídrico no banho de precipitação.

Palavras-chave: Poliamida; Membranas, Inversão de Fases, Efluentes Líquidos.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da Poliamida6 com ABS por meio da Técnica de Compatibilização “in situ” com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos.** 207p. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

BULTE, A. M. W. **Nylon 4,6 as Membrane Material: Polymer Crystallization During Immersion Precipitation.** ISBN: 90-9006884-8. Netherlands, 1994.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros,** 2ed., Artliber editora Ltda, São Paulo, 2006.

CARVALHO, R. B. **Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 272 p., 2005.

GARCÍA, L. F. **Síntesis y Caracterization Estructural de Nuevas Poliamidas con Unidades Monometilénicas.** Tese de doutorado em Engenharia Química, Universidade Politécnica de Catalunya, Barcelona, 1994.

GONELLA, L. B. **Nanocompositos de Poliamida6 com Montmorilonitas e Xisto.** Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 162f., 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas.** 1ª ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

MCMURRY, J. **Química Orgânica.** Combo: Tradução da 7ª Edição Norte Americana (All Tasks), vol 1. Revisão Técnica Robson Mendes Matos. Cengage Learning, São Paulo, 2011.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers, 363 p., 1997.

RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; CLESCERI, A.D. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** 22th edition. Washington, USA: American Public Health Association, 2012.

PEREIRA, C. C; CARVALHO, R. B. **Preparo de Membranas Poliméricas.** Rio de janeiro: PAM. Mini-curso proferido na II Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas - ELAM, 2007.

SHRIVER, D. & ATKINS, P. **Química Inorgânica.** 848 p., 3.ª Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações.** Artliber Editora, São Paulo, 2005.