

PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PELO MÉTODO DE IMERSÃO-PRECIPIÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

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

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, de produção de tintas e de serigrafia no decorrer dos anos tem se destacado pelo seu alto grau poluidor, devido à utilização de pigmentos seja eles de origem vegetal ou sintética, segundo Külzer e Rodrigues (2016). Estes compostos permanecem nos efluentes industriais e conferem toxicidade aos mesmos, podendo suas características variarem de acordo com a matéria-prima, condições operacionais e fases do processo produtivo (LZER e RODRIGUES, 2016). Os PSM podem ser aplicados com bastante eficiência na remoção de cor, reuso de corantes e sal e principalmente recuperação e reuso da água.

Segundo Nagy (2019), membrana é uma camada sólida, fina e com estrutura específica que pode dificultar o transporte de penetrantes induzindo sua separação. A seletividade e a taxa de permeação de uma membrana são determinadas principalmente por sua estrutura, tamanho dos poros e propriedades físico-químicas do material da membrana. A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado. 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).

Os materiais e os métodos empregados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel determinante nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade,

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

⁴ Professora orientadora: Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grade – UFCG - PB, keilamedeiros@ufrb.edu.br.

seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações). As membranas sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os orgânicos e os inorgânicos (MULDER, 1996).

Existem inúmeras técnicas para a fabricação de membranas sintéticas sendo a inversão de fases é o método mais utilizado para obtenção de membranas poliméricas, e baseia-se na separação de um sistema inicialmente homogêneo em duas fases distintas, que consiste de polímero, solvente e eventualmente outros aditivos. A fase sólida ou fase rica em polímero dará origem à matriz da membrana, enquanto a fase líquida, rica em solvente ou fase pobre em polímero dará origem aos poros (FIGOLI, SIMONE e DRIOLI, 2015). Permitindo assim ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas.

Os materiais híbridos ou compostos combinam pelo menos dois compostos quimicamente diferentes em um novo material intimamente misturado ou conectado, o composto resultante é o chamado material híbrido orgânico/inorgânico (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).

Para formação de membranas orgânicas, na maioria das vezes, são utilizados polímeros, como acetato de celulose, poliamida (PA), polieterimidaz (PEI), poliimida (PI), polissulfona (PS) e poli (éter) sulfona (PES). Essas membranas apresentam não só melhor resistência química, mas 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).

O desenvolvimento crescente em nanocompósitos de matrizes poliméricas com materiais inorgânicos tem sido uma alternativa viável, além disso, permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e elevado nível de desempenho. Diante do exposto, esta pesquisa tem como objetivo reaproveitar fibras sintéticas de poliamida descartadas pela indústria para a obtenção de

membranas de compostos orgânico/inorgânico por meio da técnica de inversão de fases para o tratamento de efluentes contendo corantes.

METODOLOGIA

Materiais

A matriz polimérica utilizada foi à fibra sintética de poliamida (PA), proveniente de resíduos descartados pela indústria produtora de fios de nylon para reforço de pneus. O material polimérico foi disponibilizado por uma indústria localizada em Camaçari - BA. 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) é um composto orgânico monocarboxílico, sua fórmula molecular é CH_2O_2 , com massa molar média de $46,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O AF com 85% de pureza P.A, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda, 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_2 , massa molar de $95,211 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 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 $65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

As análises foram realizadas 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 e 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

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. O equipamento converterá os valores de rotação em taxa de cisalhamento e relacionará 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 e porosidade, 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. Posteriormente, 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, 2019) e no caso da porosidade é levando em consideração o percentual, em massa, do material que é adicionado nas membranas híbridas (ANADÃO et al., 2014)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A membrana pura de PA66 apresentou uma viscosidade de 3187 mPa.s, resultado superior ao obtido nas membranas híbridas de 1%, 3% e 5% em peso de Zn, que foram de 2984 mPa.s, 2686 mPa.s e 2396 mPa.s, respectivamente. A presença do sal inorgânico, $MgCl_2$, contribuiu para a formação de hidróxidos de magnésio (MgOH) o que promoveram a floculação e coagulação das partículas de Zn, o que resultou em aglomerados que se depositaram no recipiente sob gravidade, reduzindo assim as viscosidades dos híbridos (SANTOS FILHO *et al.*, 2019).

Houve um aumento gradativo de água absorvida, sendo as membranas híbridas de 1%, 3% e 5% em peso de Zn, as que se destacaram apresentando 76,11%, 79,00% e 87,06%, respectivamente, de absorção de água. O que pode estar relacionado a uma distribuição mais uniforme das partículas de Zn por sua estrutura superficial e transversal. Com relação a

membrana de PA66 pura que apresentou uma baixa absorção de água de 69,58% se comparadas as outras membranas (BELLINCANTA et al., 2011; MNTAMBO *et al.*, 2019).

A análise de porosidade foi o observado o mesmo comportamento de aumento gradativo, apresentado na absorção de água. A membrana PA66 pura foi de 0,52%, aumentando gradativamente para 0,61%, 0,62% e 0,67% para as membranas contendo 1, 3 e 5% em peso de Zn, respectivamente. A adição da partícula de Zn aumentou a cavidade e/ou tamanho e/ou número de poros, favorecendo uma maior quantidade de espaços o que ajuda na absorção e no acúmulo de água, aumentando assim a porosidade das membranas (AGRAWAL *et al.*, 2021).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que foi possível obter membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases, dando uma aplicação as fibras de poliamida descartadas pela indústria. As viscosidades das soluções híbridas diminuíram devido à presença da carga inorgânica aliado ao sal também ter favorecido a floculação das partículas de Zn, resultando na aglomeração que se depositaram na parte inferior da solução no recipiente sob gravidade. A adição da nanopartícula de Zn pode ter favorecido a formação de mais poros, possibilitando uma maior quantidade de espaços vazios, que ajudam na absorção e no acúmulo de água, aumentando assim a porosidade das membranas. A diminuição da viscosidade nas membranas híbridas favoreceu a formação de uma microestrutura mais aberta com aumento da quantidade dos poros.

Palavras-chave: Poliamida, Corantes têxteis, zinco, inversão de fases, membranas híbridas

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, A.; SHARMA, A.; AWASTHI, K. K.; AWASTHI, A. Metal oxides nanocomposite membrane for biofouling mitigation in wastewater treatment. **Materialstoday Chemistry**, v. 21, 2021.

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**.

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

BELLINCANTA, T.; POLETTO, P.; THÜRMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A. ZENI, M. Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano, **Polímeros**, v. 21, nº 3, p. 229-232, 2011.

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 aditivação 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.

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.

KULZER, B. N.; RODRIGUES, C. O. Geração e processos físico-químicos de tratamento de efluentes líquidos contendo pigmentos. **HOLOS Environment**, v.16, n.1, p.59-61, 2016.

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.

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 S.A.**, v. 45, p. 131140, 2019.

NAGY, E. Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer. 2nd ed.; Cap. 1; Elsevier: Amsterdam, **The Netherlands**, 2019.

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.

SANTOS FILHO, E. A.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. B.; MEDEIROS, V. N. Membranes of polyamide 6/clay/salt for water/oil separation. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1-12, 2019.