

II-066 - TRATAMENTO DE MICROEMULSÕES OLEOSAS POR MEIO DE MEMBRANAS PLANAS ASSIMÉTRICAS

Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutora em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professora da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Keila Machado de Medeiros

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Química Industrial e Licenciada em Química pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG. Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG.

Carlos Antônio Pereira de Lima

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutor em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Fernando Fernandes Vieira

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutor em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Edcleide Maria Araújo

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR. Professora da UFCG.

Endereço⁽¹⁾: Rua Baraúnas, 351 – Bairro Universitário – Campina Grande – PB - CEP: 58429-500 - Brasil - Tel: (83) 3315-3333 - e-mail: gilvania@uepb.edu.br

RESUMO

Neste trabalho, foram obtidas membranas híbridas de poliamida6 (PA6) com 1%, 3% e 5% em peso de argila, acrescentando cloreto de cálcio (CaCl_2), na forma de filmes finos por meio da técnica de inversão de fases. As membranas híbridas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e ângulo de contato (AC). A partir das fotomicrografias obtidas por MEV, foi visto que a adição da argila independente do percentual e do CaCl_2 na obtenção das membranas assimétricas promoveram mudanças na microestrutura, variando a formação, o tamanho e a quantidade de poros obtidos na superfície de topo e seção transversal destas membranas. Por PIM, observou-se que a presença da argila nas membranas ocasionou um aumento nos diâmetros médio dos poros. Por meio do ângulo de contato, verificou-se que as membranas híbridas apresentaram maiores valores de AC para a água destilada quando comparadas aos ângulos obtidos com o óleo sintético. Portanto, as membranas apresentaram uma morfologia com porosidade e diâmetro médio de poros para aplicação em processos de microfiltração, possibilitando a separação de microemulsões presentes em efluentes industriais.

PALAVRAS-CHAVE: Membrana Assimétrica, Morfologia, Híbridos, Inversão de Fases, Microfiltração.

INTRODUÇÃO

Membranas são meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares (HABERT et al., 2006).

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente simples e fáceis de serem operados. São energeticamente econômicos, práticos e produzem um efluente com boa qualidade, facilitando seu reuso no processo industrial (BAKER, 2004 e MULDER, 1997).

A inversão de fases é o método mais utilizado na obtenção de membranas poliméricas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e

posterior precipitação em um banho de não-solvente. 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 (WU et al., 2013 e XU et al., 2011).

As poliamidas são materiais de alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. Este polímero vem sendo utilizado em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga, quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (ANADÃO, 2010).

As membranas de poliamida oferecem a vantagem de ser um material hidrofílico, e por este motivo não necessitam de agentes de molhamento. Uma desvantagem é a impossibilidade de ser esterilizada a vapor devido à higroscopicidade da matriz polimérica, podendo assim ocorrer um inchamento e consequentemente uma diminuição dos poros. As membranas de poliamida são usadas em aplicações de microfiltração e em osmose inversa [13-18].

Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo a avaliação da influência da argila e do cloreto de cálcio na morfologia das membranas híbridas assimétricas para aplicação em processos de microfiltração.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande-PB. A matriz polimérica utilizada foi a poliamida6, fornecida pela Rhodia/SP. O ácido fórmico fabricado pela Vetec, São Paulo/SP, foi utilizado como solvente para dissolver a matriz polimérica e produzir a membrana polimérica e as membranas híbridas. O sal utilizado como aditivo foi o cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A, com massa molar média de 147,01 g/mol, fabricado pela Vetec.

Preparação dos híbridos

Os híbridos foram preparados pelo método de intercalação por fusão no homogeneizador de alta rotação, modelo MH-50H da marca MH Equipamentos. Antes de iniciar a preparação, a PA6 foi seca em estufa de ar circulante durante duas horas, a 80 °C e, posteriormente permaneceu em estufa a vácuo, a 80 °C por 48 h. Em seguida, foram preparados os híbridos contendo 1%, 3% e 5% em peso de argila. O procedimento para a mistura dos híbridos foi o seguinte: aproximadamente 40 g de poliamida pura foi colocada dentro da câmara do homogeneizador MH-50H. Em seguida, o equipamento foi ligado por aproximadamente 1 minuto, ou então quando a corrente elétrica atingisse um valor de 10 A, sob estas condições ocorreu a fusão da poliamida pura por atrito. O equipamento foi então desligado. Em seguida, foi colocada a argila e, o equipamento foi ligado novamente, por um tempo de 5 s. Após esse tempo, o equipamento foi desligado. As poliamidas puras e os híbridos foram retirados e, posteriormente triturados em moinho de facas.

Preparação das membranas poliméricas e híbridas

A PA6 pura, os híbridos com 1%, 3%, 5% em peso de argila, foram dissolvidos em ácido fórmico, acrescentando cloreto de cálcio por um tempo de reação pré-determinado de 24 h, para a obtenção das membranas foi utilizada a técnica de inversão de fases através da precipitação por imersão. As soluções preparadas foram espalhadas, através de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,2 mm, em placas de vidro, e posteriormente, as membranas foram submetidas a um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas. As membranas permaneceram no banho até que sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada e posteriormente, foi submersa em uma solução com 20% em peso de glicerina e 80% em peso de água destilada. As membranas permaneceram por um tempo de 3 horas na solução

com glicerina, e por fim, foram secas à temperatura de 26 °C e umidade relativa de 51%. O objetivo da permanência das membranas em uma solução com glicerina, por um período de 3 horas, foi evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares e maior tensão superficial existente na secagem exclusivamente em água.

Caracterizações das membranas poliméricas e híbridas

As membranas poliméricas e híbridas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal de todas as membranas obtidas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As membranas foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50), utilizando-se uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos. A porosidade das membranas foi determinada no porosímetro por intrusão de mercúrio (PIM) Altopore IV, modelo 9500 da Micromeritics, o qual possibilitou a medição do tamanho dos poros na faixa que compreendida entre 6-0,005 μm , e pressão máxima de intrusão (33000 psi). Para quantificar o ângulo de contato (θ) das membranas obtidas foi utilizado o método da gota cativa. Neste método, uma gota de água e de óleo de aproximadamente 5 μL de volume foi colocada suavemente sobre a superfície das membranas que tiveram seus ângulos medidos 10 segundos após sua deposição (tempo de estabilização). Foi registrada a imagem de 3 gotas dispostas sobre as superfícies das membranas para obtenção da média dos ângulos obtidos. O ângulo de contato (AC) entre a gota e a superfície das membranas foi medido por análise de imagem através do programa Angle Calculator. Todas as membranas foram caracterizadas na forma de filmes finos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão sendo apresentados abaixo. As fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de AST, estão apresentadas na Figura 1.

Nas fotomicrografias obtidas por MEV foram observadas membranas microporosas assimétricas com uma camada seletiva (pele filtrante) na parte superior e uma camada porosa na parte inferior. Na seção transversal, ainda é possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, com poros de formatos esféricos e colunares distribuídos de maneira uniforme. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana (NIKKOLA et al., 2014).

A adição de 10% de CaCl_2 na membrana de PA6 pura, provocou um aumento na quantidade e distribuição uniforme dos poros existentes na superfície e seção transversal destas membranas. Este comportamento ocorreu antes da precipitação, devido o caráter polar e hidrofílico do CaCl_2 . Além das interações físico-químicas existentes entre o CaCl_2 e o ácido fórmico. A troca do solvente pelo não-solvente acelera o poder de solubilização do CaCl_2 que estava sobre a membrana, promovendo sua solvatação no ácido fórmico e sua hidratação em água. Desta forma, os íons do CaCl_2 que estão precipitados na fase aquosa, acelera o processo de formação e distribuição uniforme dos poros na superfície da membrana (DON et al., 2012).

A adição de 10% de CaCl_2 nas membranas híbridas com 1, 3, 5% de AST, promoveu uma maior absorção de vapor de água presente na atmosfera, aumentando o poder de hidratação envolvida no sistema. Além disso, na preparação da solução, ocorreu a formação do cloreto de ácido. Ainda na etapa de difusão do solvente pelo não-solvente, a água absorvida pela CaCl_2 , favoreceu a formação dos poros nestas regiões em que a AST e o CaCl_2 estavam dispersos sobre a superfície da membrana. Nesta etapa, o cloreto de ácido reage com a água, contribuindo para a formação de uma estrutura com maior quantidade e de poros maiores na superfície de topo (NIKKOLA et al., 2014).

Para todas as seções transversais analisadas observou-se a formação de macrovazios. Porém, esses poros permaneceram internamente interconectados, o que pode ser atribuído à presença de um maior volume de gases aprisionados próximo à camada seletiva em virtude da concentração da PA6 (MA et al., 2012).

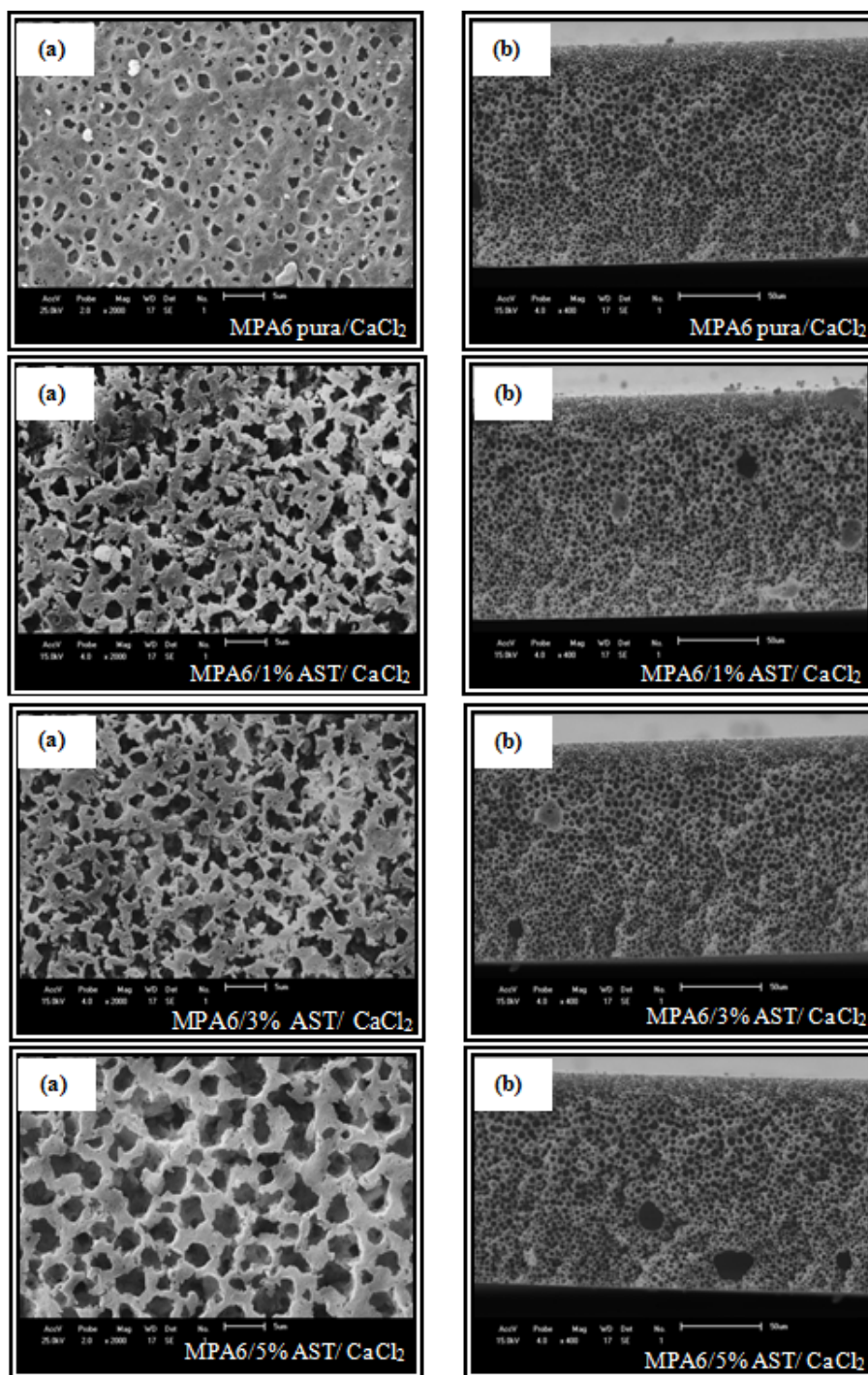


Figura 1:1 Fotomicrografias de MEV das membranas (MPA6 pura/CaCl₂, MPA6/1% AST/CaCl₂, MPA6/3% AST/CaCl₂, MPA6/5% AST/CaCl₂): (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

A Tabela 1 ilustra as medidas de espessura obtidas da camada seletiva, da camada porosa e da camada seletiva + porosa das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de AST, adicionando o CaCl₂ como aditivo. Estas medições de espessura foram realizadas a partir das seções transversais das fotomicrografias obtidas por MEV. Os valores apresentados na Tabela 1 indicam que ocorreu uma discreta diminuição na medição da espessura (camada seletiva + camada porosa) da membrana de PA6 pura/CaCl₂ se comparada a seus híbridos com 1, 3, 5% de AST, adicionando o CaCl₂, provavelmente devido à introdução da argila e do sal inorgânico CaCl₂ ter contribuindo para a diminuição na viscosidade da solução polimérica na fase de preparação e, posteriormente, obtenção das membranas.

Tabela 1: Medidas de espessura da camada seletiva, da camada porosa e camada seletiva + porosa das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de AST, adicionando o CaCl_2 como aditivo.

Membranas	Camada seletiva (μm)	Camada porosa (μm)	Seletiva+porosa (μm)
MPA6 pura/ CaCl_2	12,6	117,7	130,3
MPA6/1% AST/ CaCl_2	10,5	118,2	128,7
MPA6/3% AST/ CaCl_2	14,8	113,9	128,7
MPA6/5% AST/ CaCl_2	13,0	115,5	128,5

Na Figura 2 (a), (b), (c), e (d) estão apresentadas as curvas de volume de intrusão e logarítmica diferencial em função do diâmetro dos poros das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de AST, adicionando o CaCl_2 como aditivo.

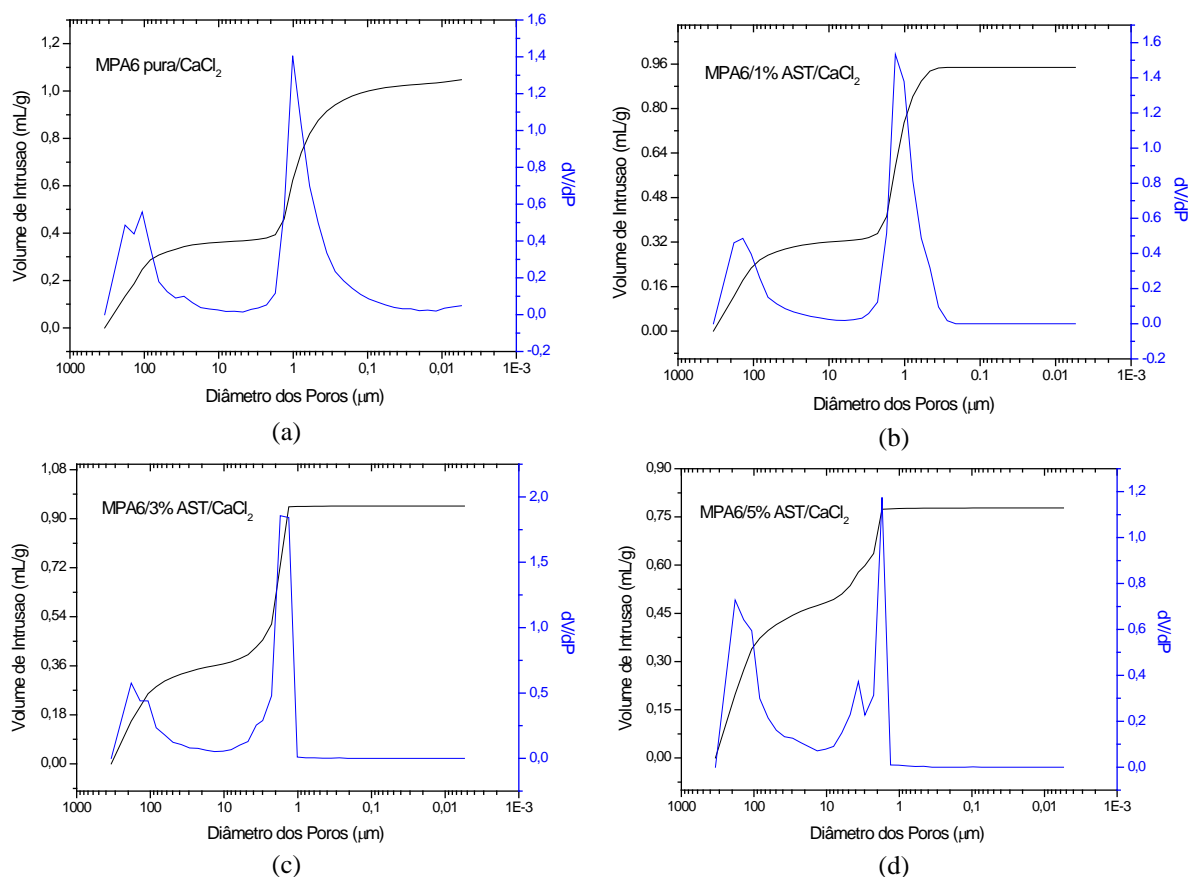


Figura 2: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da: (a) MPA6 pura/ CaCl_2 , (b) MPA6/1% AST/ CaCl_2 , (c) MPA6/3% AST/ CaCl_2 , (d) MPA6/5% AST/ CaCl_2 .

A função dV/dP é muito utilizada para determinação do diâmetro em que ocorre a penetração do volume máximo de mercúrio. Analisando a Figura 2 (a), (b), (c), e (d), observou-se um comportamento semelhante das curvas para todas as membranas. O pico situado à esquerda, abrange uma gama de diâmetros com valor médio de aproximadamente 180 μm que corresponde, muito provavelmente, ao enchimento dos poros de maior tamanho, os quais seriam os do suporte poroso das membranas, que são responsáveis pela resistência mecânica e se caracterizam por possuírem uma espessura bem maior do que os da pele filtrante. Pode-se observar ainda pelas curvas que não é possível fazer uma análise nesta região dos poros do suporte, uma vez que apresentam poros muito grandes acima da faixa de detecção do porosímetro de mercúrio (LEITE, 2011).

Ainda visualizada uma região da curva, onde se encontra um pico mais a direita que é referente à intrusão de mercúrio nos poros da camada seletiva da membrana, que é responsável pela separação de fases. Foi possível detectar que a presença da argila e do CaCl_2 nas membranas híbridas teve influência no aumento do tamanho dos poros, tomando como referência a membrana de PA6 pura. Além disso, este aumento foi diretamente

proporcional ao aumento no percentual de argila (Tabela 2). Os valores obtidos por PIM são inerentes ao diâmetro médio dos poros de toda a camada seletiva, compreendendo a estimativa de uma maior quantidade de poros encontrados nas membranas.

Tabela 2: Diâmetros médio dos poros inerentes à camada seletiva todas as membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de AST, adicionando o CaCl_2 como aditivo.

Membranas	Diâmetro médio dos poros (μm)
MPA6 pura/ CaCl_2	1,2
MPA6/1% AST/ CaCl_2	1,7
MPA6/3% AST/ CaCl_2	2,0
MPA6/5% AST/ CaCl_2	2,7

Todas as membranas foram avaliadas com uma gota de água destilada e também com óleo sintético, podendo ser observadas na Tabela 3 que a MPA6 pura apresentou um maior ângulo de contato em comparação com as membranas híbridas. Ainda, foi possível detectar que a presença da argila e do CaCl_2 influenciou na diminuição do ângulo de contato. E esta diminuição, foi diretamente proporcional ao aumento no percentual de argila (YU et al., 2014). Além disso, verificou-se que as membrana obtida de PA 6 pura e a partir dos híbridos apresentaram maiores ângulos de contato para a água quando comparados com os ângulos obtidos com o óleo, corroborando o que foi explicado anteriormente por MEV e PIM.

Tabela 3: Ângulo de contato para água destilada e óleo sintético da membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% de em peso de AST e ACT.

Membranas	Ângulo de contato ($^\circ$)	
	Água destilada	Óleo sintético
MPA6 pura/ CaCl_2	44,37	27,68
MPA6/1% AST/ CaCl_2	37,72	19,32
MPA6/3% AST/ CaCl_2	34,65	16,54
MPA6/5% AST/ CaCl_2	32,43	13,52

A tensão superficial do líquido permite avaliar características qualitativas e quantitativas da superfície do sólido sobre o qual é depositado. A interação entre o líquido e o sólido faz com que o ângulo de contato seja o método mais utilizado para medir tensão superficial de sólidos. O comportamento do ângulo de contato (θ) pode ocorrer para diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para $\theta = 0^\circ$, a superfície é totalmente hidrofílica; para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica; para $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é hidrofóbica; para $\theta = 180^\circ$, a superfície é totalmente hidrofóbica (BASTOS, 2010).

CONCLUSÃO

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A adição da argila independente do percentual e do CaCl_2 na obtenção das membranas assimétricas promoveram mudanças na microestrutura, variando a formação, o tamanho e a quantidade de poros obtidos na superfície de topo e seção transversal destas membranas.

Por PIM, observou-se que a presença da argila nas membranas ocasionou um aumento nos diâmetros médio dos poros.

Por meio do ângulo de contato, verificou-se que as membranas híbridas apresentaram maiores ângulos de contato para a água destilada quando comparadas aos ângulos obtidos com o óleo sintético.

Portanto, as membranas apresentaram uma morfologia com porosidade e diâmetro médio de poros para aplicação em processos de microfiltração, possibilitando a separação de microemulsões presentes em efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANADÃO, P. Ciência e tecnologia de membranas, Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
2. BASTOS, D. C. Estudo da redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF₆, Tese de D.Sc., CCT/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
3. BAKER, R. W. Membrane technology and applications, 2 ed., ISBN: n0-470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, California, USA, 2004.
4. DON T. M., HSU Y. C., TAI H. Y., FU E., CHENG L. P. *Preparation of bi-continuous macroporous polyamide copolymer membranes for cell culture. Journal of Membrane Science.* v. 415, p. 784-792, 2012.
5. ESPESO, J., LOZANO, A. E., CAMPA, J. G., ABAJO, J. *Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes, Journal of Membrane Science,* v. 280, n. 1-2, pp. 659-665, 2006.
6. HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R. Processo de separação com membranas, 1 ed., E-Papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2006.
7. KONG, C.; KOUSHIMA, A.; KAMADA, T.; SHINTANI, T.; KANEZASHI, M.; YOSHIOKA, T.; TSURU, T. *Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide-assisted interfacial polymerization. Journal of Membrane Science.* v.366, p. 382-388, 2011.
8. LEITE, A. M. D. Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida6/argila por inversão de fases. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 119 p., 2011.
9. MA, N.; WEI, J.; LIAO, R.; TANG, C. Y. *Zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes: towards enhanced performance for forward osmosis. Journal of Membrane Science.* v. 405– 406, p. 149-157, 2012.
10. MULDER, M. Basic principles of membrane technology, Netherlands. 2 ed., Kluwer Academic Publishers, 1997.
11. NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. *Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method. Journal of Membrane Science,* v. 450, p. 174-180, 2014.
12. POLETTO, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M. S.; SANTOS, V.; ZENI, M. *Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida66 preparadas com diferentes solventes, Polímeros: Ciência e Tecnologia,* v. 22, n. 3, pp. 273-277, Jun. 2012.
13. WU, H., TANG, B., WU, P. *Optimizing polyamide thin film composite membrane covalently bonded with modified mesoporous silica nanoparticles, Journal of Membrane Science,* v. 428, n. 1, pp. 341-348, 2013.
14. XU, J., FENG, X., GAO, C. *Surface modification of thin-film-composite polyamide membranes for improved reverse osmosis performance, Journal of Membrane Science,* v. 370, n. 1-2, pp. 116-123, 2011.
15. 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.