



Produção e caracterização de membranas poliméricas agregadas com adsorventes

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MEMBRANES AGGREGATED WITH ADSORBENTS

Rafael Stival Mendes*, Fernanda Lini Seixas[†],
Maria Carolina S. Gomes[‡], Sirlei Marques Paschoal[§], Leila Denise F. Ferrari[¶]

RESUMO

Há muitos anos, surgiu a premissa para a inovação do método de separação por membranas como uma alternativa viável em escala industrial, caracterizado por sua simplicidade, seletividade e por possuir um gasto energético baixo, sendo altamente utilizado em indústrias farmacêuticas, alimentícias, químicas e bioquímicas, onde é largamente utilizado para purificar, fracionar e concentrar soluções. Nesse contexto, o presente trabalho contempla a obtenção e a caracterização de membranas poliméricas obtidas por meio da inversão de fases e incorporadas com materiais adsorventes (zeólita e grafeno), buscando determinar o melhor aditivo incorporado à solução polimérica utilizada para a produção das membranas, bem como a melhor composição mássica de polímero/aditivo em termos de fluxo permeado de água pura para três diferentes pressões hidrostáticas, compactação da membrana e permeabilidade hidráulica. Segundo resultados encontrados, o aditivo que se mostrou mais eficaz no estudo das características mensuradas foi o grafeno, obtendo um valor de $88.567 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para a permeabilidade hidráulica. Então, por fim, o grafeno foi o aditivo utilizado para os experimentos a fim de avaliar a melhor composição da solução polimérica. Com isso, verificou-se que a membrana que obteve melhor desempenho é composta por 15% de Polissulfona, 10% de Polivinilporrolidona e 1% de grafeno em massa.

Palavras-chave: zeólita, grafeno, fluxo permeado, compactação, permeabilidade hidráulica.

ABSTRACT

Many years ago, the premise for the innovation of the membrane separation method emerged as a viable alternative on an industrial scale, characterized by its simplicity, selectivity and low energy expenditure, being highly used in pharmaceutical, food, chemical and biochemical industries, where it is widely used to purify, fractionate and concentrate solutions. In this context, the present work contemplates the obtainment and characterization of polymeric membranes obtained through phase inversion and incorporated with adsorbent materials (zeolite and graphene), seeking to determine the best additive incorporated into the polymeric solution used for the production of membranes, as well as the best polymer/additive mass composition in terms of pure water permeate flux for three different hydrostatic pressures, membrane compaction and hydraulic permeability. According to the results, the most affective additive in study the measured characteristics was graphene, obtaining a value of $88,567 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ for the hydraulic permeability. Thus, graphene was the additive used for the experiments to evaluate the best composition of the polymer solution. It was found that the membrane that obtained the best performance is composed of 15% Polysulfone, 10% polyvinylpyrrolidone and 1% graphene in mass.

Keywords: zeolite, graphene, permeate flux, compaction, hydraulic permeability.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; rafaelstival@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; fernandalini@outlook.com

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; mariagomes@utfpr.edu.br

[§] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; sirlei_paschoal@hotmail.com

[¶] Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil; leiladeniseff@gmail.com



1 INTRODUÇÃO

A Filtração é uma operação de separação de dois ou mais compostos de uma corrente de fluido, fundamentada na diferença de tamanho, através de um meio poroso capaz de reter partículas sólidas. A utilização de membranas contempla esta aplicação, uma vez que engloba a separação de solutos dissolvidos em corrente líquida e a separação de misturas de gases. As membranas são caracterizadas como uma barreira fina e seletiva, com variados tamanhos de poros responsáveis pela separação de duas fases, restringindo os solutos presentes em uma das fases, quando recebe uma força motriz externa (CHERYAN, 1998, p.318).

Quanto ao método de fabricação das membranas poliméricas, o mais utilizado é o processo de inversão de fases. Neste processo, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero que forma a matriz da membrana e uma fase líquida pouco concentrada em polímero a qual forma a estrutura porosa. A força motriz para este processo é a diferença de potencial químico existente entre o filme e o banho e a transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um fator determinante na morfologia da membrana e para a compreensão dos fenômenos envolvidos na sua síntese. As membranas obtidas por inversão de fases são usadas atualmente em muitas aplicações como a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e como suporte para membranas compósitas (BELLINCANTA *et.al.*, 2011, p.229).

As membranas de Microfiltração (MF) são caracterizadas por possuírem tamanho de poros na faixa de 0,1 a 10 μm , sendo indicadas para a remoção de materiais em suspensão ou emulsão. Como estes tipos de membranas são consideradas abertas, as pressões submetidas como força motriz são pequenas. Já a Ultrafiltração (UF) é um Processo de Separação por Membranas utilizada quando deseja-se purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de UF apresentam abertura de poros na faixa de 1 e 100 nm, sendo mais fechadas do que as membranas de MF. Como os poros das membranas de UF são menores, é necessária uma força motriz maior para alcançar um fluxo permeado elevado (variando de 2 a 10 bar) e com fluxos permeados de água pura variando de 150 a 250 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (HABERT *et. al.*, 2006, p.68).

Algumas características das membranas são muito relevantes para análises da capacidade de separação de determinados materiais, como a porosidade, a espessura, o diâmetro médio dos poros e a permeabilidade. Esses atributos dependem diretamente do tipo de material e do método de fabricação. A permeabilidade é um dos fatores mais importantes na caracterização da membrana, pois possibilita quantificar o material que passa através da membrana (ALMEIDA, 2021, p.21).

Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a incorporação de materiais adsorventes (zeólita e grafeno) à matriz polimérica utilizado na síntese das membranas. A incorporação desses materiais tem como finalidade compor a estrutura da cadeia polimérica a fim de aumentar a superfície de adsorção do material filtrante. Nesse sentido, buscou-se determinar o melhor aditivo incorporado à solução polimérica utilizada para a produção das membranas poliméricas e bem como a melhor composição mássica de polímero/aditivo em termos de fluxo permeado de água pura, compactação da membrana e permeabilidade hidráulica.

2 MÉTODOS

O estudo para verificar a eficiência da incorporação de materiais adsorventes na estrutura das membranas poliméricas foi dividido em duas etapas: na primeira etapa, foram produzidas membranas com zeólita e grafeno a fim de determinar qual o melhor aditivo para ser utilizado na etapa posterior. Já na segunda etapa, estudou-se a influência da composição mássica da solução polimérica (polímero/aditivo/solvente) utilizando o melhor aditivo determinado na primeira etapa.



Para a obtenção das membranas poliméricas, foram utilizados como polímeros a Polissulfona (PSU) e a Polivinilpirrolidona (PVP), 1-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente e água destilada como não solvente. A solução polimérica foi espalhada usando uma placa de vidro juntamente com uma entretela como suporte e um fio de nylon de 0,5 mm de diâmetro fixados nas extremidades para formar uma camada polimérica de espessura uniforme. Zeólita e grafeno foram utilizados para compor a estrutura das membranas e para a comparação com as amostras obtidas experimentalmente nas duas etapas do estudo, foi utilizada uma membrana comercial composta de ésteres de celulose de microfiltração com diâmetro de poro de 0,22 μm .

2.1 Etapa 1

Inicialmente, os polímeros (PSU e PVP) e os aditivos (zeólita e grafeno) foram secos em estufa a 90°C por 3 horas. Em seguida, as soluções foram preparadas e levadas a um agitador magnético mantido a 50°C até que a solução ficasse homogênea. Foram obtidas três diferentes soluções poliméricas, das quais: uma utilizada como controle, sem nenhum aditivo, uma com adição de zeólita e outra com grafeno.

A membrana controle foi composta por 7,5 g de solvente (NMP), 1,5 g de PVP e 1,0 g de PSU e as outras duas - contendo os materiais adsorventes - com 7,4 g de solvente, 1,5 g de PVP, 1,0 g de PSU e 0,1 g de cada aditivo. Em seguida, a solução foi vertida em uma placa de vidro espalhando a solução sob um suporte estabilizador, composto por um tecido de entretela de poliéster. O espalhamento foi realizado com auxílio de um bastão de vidro até formar uma camada homogênea. Após espalhar a membrana sob o suporte, o conjunto (placa de vidro + membrana) foi rapidamente imerso em um recipiente contendo água destilada. Após esse procedimento, as membranas permaneceram no banho de inversão por 48 h, para garantir a precipitação completa do polímero e por fim, as membranas secas à temperatura ambiente.

2.2 Etapa 2

Os ensaios realizados nessa etapa seguiram o mesmo procedimento mostrado na Etapa 1, diferindo nas composições mássicas de cada membrana. Foram produzidas cinco membranas – em duplicata – com composições diferentes e utilizando, somente, o melhor aditivo (grafeno) caracterizado na etapa anterior. Estão mostradas na Tabela 1, as massas de cada componente presente nas membranas poliméricas sintetizadas.

Tabela 1 – Composição das membranas produzidas na etapa 2.

Membrana	Massa de PSU (g)	Massa de PVP (g)	Massa de NMP (g)	Massa de Aditivo (g)	Massa total de solução (g)
M1	1,5	0,5	7,95	0,05	10,0
M2	1,5	0,5	7,85	0,15	10,0
M3	1,5	1,5	6,95	0,05	10,0
M4	1,5	1,5	6,85	0,15	10,0
M5	1,5	1,0	7,40	0,10	10,0

Fonte: Autoria própria (2021).

Para a caracterização das amostras preparadas, as membranas foram colocadas em um módulo de filtração perpendicular com área de filtração igual a 0,0033 m². Em seguida, foram compactadas a uma pressão de 3 bar. O fator de compactação (FC) das membranas foi determinado pela razão entre os fluxos inicial e final da água destilada. Após isso, foi determinada a permeabilidade hidráulica das membranas, que

corresponde à inclinação da reta obtida graficamente pelo fluxo de permeado estabilizado versus gradiente de pressão. Para a obtenção desse gráfico, foram calculados os valores de fluxo permeado da água destilada, conforme a Eq. (1), usando três pressões exercidas pela coluna de água: 0,026, 0,023 e 0,019 bar.

$$J_w = \frac{m}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

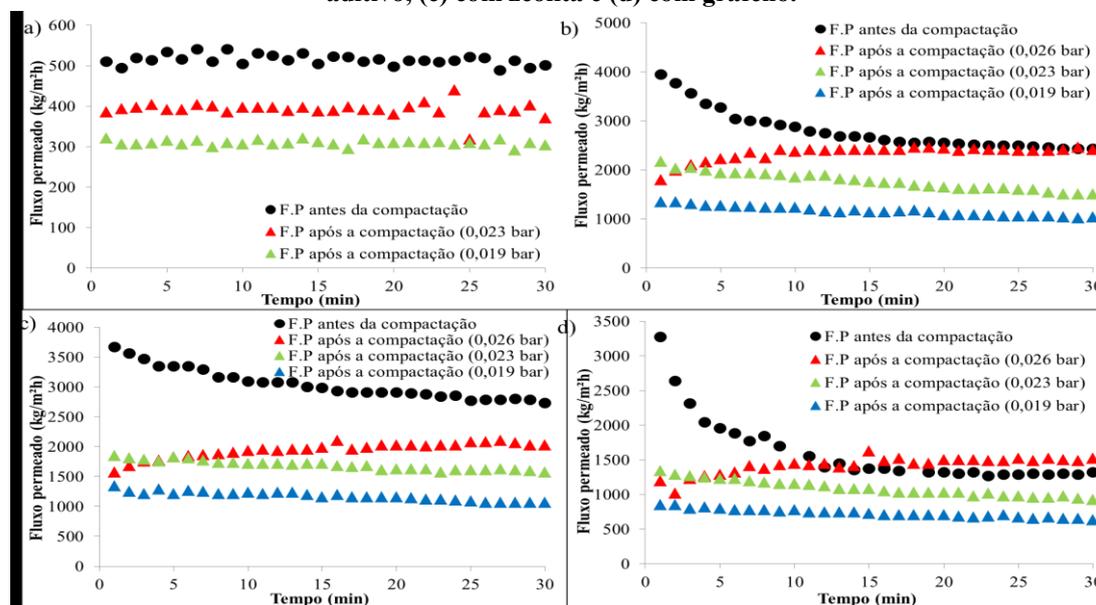
Em que J_w é o fluxo permeado de água destilada através da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), m é a massa de água permeada (kg), A é a área da membrana (m^2) e Δt é a variação do tempo (h) (HABERT *et. al.*, 2006, p.68).

3 RESULTADOS

3.1 Determinação do melhor aditivo

Todas as membranas apresentaram declínio no fluxo de permeado com água destilada ao aplicar as pressões hidrostáticas de 0,026 bar. Após a compactação das membranas, foi calculado o FC, obtendo-se valores de 1,17 para a membrana sem aditivos, 1,57 para a membrana incorporada com zeólita e 1,12 para a membrana incorporada com grafeno. A membrana comercial, apresentou FC de 1,00. A Fig. 1 mostra o comportamento do fluxo permeado pelas membranas ao longo do tempo antes e depois da compactação.

Figura 1 – Fluxo permeado de água antes e depois da compactação da membrana (a) comercial, (b) sem aditivo, (c) com zeólita e (d) com grafeno.



Fonte: Autoria própria (2021).

Observa-se pelas curvas da Fig. 1 que, para as três membranas produzidas houve uma tendência de diminuição do fluxo permeado antes da compactação. Além disso, a membrana contendo grafeno apresenta queda mais pronunciada quando comparada às demais, apresentando os valores numéricos do fluxo permeado de água inicial a $3.670,55 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e do fluxo final igual a $2.730,31 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Bellincanta *et. al.*, realizaram o mesmo teste em membranas poliméricas sintetizadas a partir da mistura Polissulfona/Poliuretano e obtiveram resultados semelhantes em termos de compactação de membrana, mas



com valores mais elevados de fluxo de permeado (de aproximadamente 20.000 a 2.000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ como valores inicial e final, respectivamente, em um intervalo de 120 minutos).

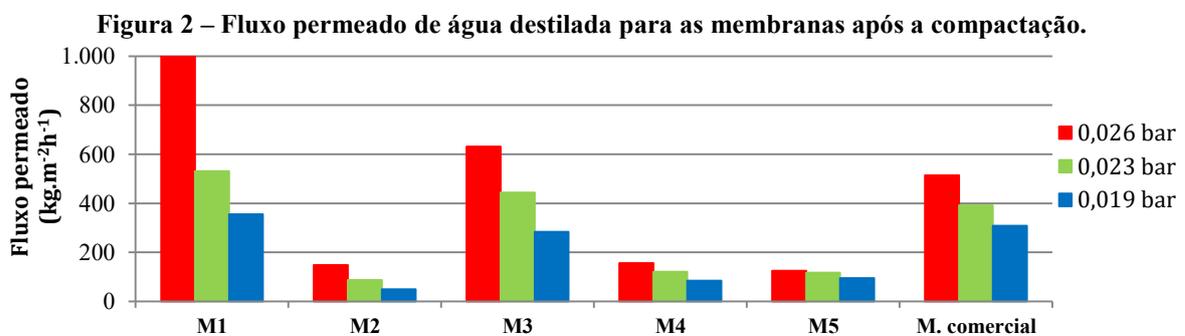
A membrana comercial apontou para um fluxo constante e proporcional à pressão aplicada, com um valor médio de 514,18 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 0,026 bar, 391,28 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 0,023 bar e 308,59 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 0,19 bar. O mesmo não pôde ser observado nas membranas com aditivos, que apresentaram, a 0,026 bar, aumento da vazão nos primeiros minutos até atingir a estabilidade. Em 0,023 e 0,019 bar, houve um ligeiro declínio nos valores de fluxo calculados para as membranas sintetizadas no presente trabalho.

Os fluxos médios com cada pressão e para cada membrana foram determinados a fim de se obter a permeabilidade hidráulica das membranas. Segundo Habert *et. al.*, o fluxo de permeado da água destilada varia linearmente com o aumento da pressão. Os valores de permeabilidade hidráulica das membranas utilizadas nos experimentos foram de 26.270, 151.717, 98.578 e 88.567 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ para as membranas comercial, controle, com zeólita e com grafeno, respectivamente.

Comparando esses resultados nota-se que dentre as membranas sintetizadas, a membrana incorporada com grafeno apresentou a maior resistência ao fluxo de água destilada devido à presença de grupos funcionais oxigenados na estrutura molecular do grafeno, melhorando o desempenho do dispositivo filtrante. Isso ocorre pelo fato de que o material pôde ser espalhado de forma eficiente, melhorando sua interação com o polímero e sua dispersão na base polimérica (ALMEIDA, 2021, p.30).

3.2 Avaliação da composição das membranas

De acordo com os resultados apresentados na seção anterior, verificou-se que o grafeno foi o que melhor se adequou na matriz polimérica. Portanto, esse material foi utilizado na etapa 2 do estudo para determinar a composição mássica ideal das membranas. Antes da compactação, as membranas M1 e M2 apresentaram um declínio do fluxo de água permeada, enquanto que o restante (M3, M4 e M5) mostraram fluxos praticamente constantes e iguais a 1.292,23 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 474,34 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e 440,59 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente, ao decorrer do tempo. A M1 foi o material que obteve o declínio mais acentuado da curva do fluxo permeado de água destilada, não havendo, ainda, uma estabilidade ao final do período experimental. Isso é um indício de que essa membrana sofre compactação com a ação da pressão exercida. Após a compactação das membranas, notou-se que a pressão submetida afetou positivamente as amostras, que obtiveram fluxo considerado constante nas três pressões hidrostáticas. Os resultados obtidos do fluxo permeado médio e o valor numérico do FC de cada membrana, juntamente com a membrana comercial estão contidos na Fig. 2.



Fonte: Autoria própria (2021).

Foi observado que das cinco membranas poliméricas sintetizadas, três atingiram fluxo permeado médio inferior à da membrana comercial: a M2, M4 e M5, obtendo valores de FC iguais a 7,61, 3,05 e 3,55,



respectivamente. Em termos de permeabilidade hidráulica, os valores obtidos foram de 82.551, 12.694, 44.391, 9.001 e 3.693 kg.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ para M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente.

Comparando com a permeabilidade hidráulica da membrana comercial (26.270 kg.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹), as membranas M2, M4 e M5 obtiveram melhores respostas em termos de resistência à passagem de água destilada através das membranas poliméricas ao aplicar um gradiente de pressão. Esses resultados implicam que tanto o fluxo permeado de água destilada quanto a permeabilidade hidráulica desses materiais estão diretamente relacionados com a composição mássica das membranas, uma vez que as amostras que apresentaram a maior composição de grafeno (M2, M4 e M5) obtiveram uma resistência maior à passagem de água através da estrutura polimérica. As membranas que apresentaram maiores valores do fluxo e da permeabilidade hidráulica (M1 e M3) continham a menor quantidade de grafeno considerada nos experimentos. Entretanto, a M5 apresentou menores fluxos permeados e permeabilidade hidráulica, porém não possuía a maior composição de grafeno, isso pode ser explicado pelo fato de que o espalhamento da solução polimérica para produzir esta membrana foi mais homogêneo e eficiente do que às demais.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que dentre as membranas produzidas, a que contém grafeno apresentou os melhores resultados em termos de resistência à permeabilidade de água através da membrana e foi o material utilizado para determinar a composição mássica ideal das membranas na etapa 2 do trabalho. A partir dos valores de permeabilidade hidráulica calculados, comparados com a membrana comercial, é possível afirmar que as membranas sintetizadas com a adição de adsorventes são membranas de microfiltração. Com relação à composição mássica ideal para a síntese das membranas poliméricas, foi verificado que os parâmetros calculados foram influenciados positivamente pelas amostras que continham a maior porção mássica de aditivo, obtendo valores de fluxo permeado médio e de permeabilidade hidráulica inferiores à membrana comercial utilizada para comparar as membranas produzidas. Com isso, comprova-se que essas membranas possuem diâmetro de poro inferior a 0,22 µm.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte técnico da Fundação Araucária e UTFPR pela realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Robson Pereira de. **Desenvolvimento de membranas poliméricas baseadas em materiais híbridos de oxido de grafeno e zeolita para tratamentos de águas**. 2021. 119 f. Dissertação (Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2021.
- BELLINCANTA, Tatiane; POLLETO, Patrícia; THÜRMER, Mônica Beatriz; DUARTE, Joicelei; TOSCAN, Andréia; ZENI, Mára. **Preparação e Caracterização de Membranas poliméricas a partir da Blenda Polisulfona/Poliuretano**. Polímeros, vol. 21, n. 3, p. 229-232, 2011.
- CHERYAN, Munir. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co, 1998. 517p.
- HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006. 180p.