

ESTUDO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA PREPARADAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES A PARTIR DO SISTEMA TERNÁRIO ÁGUA/ÁCIDO CLORÍDRICO/POLIAMIDA 66

Patrícia Poletto, Joicei Duarte, Monica B. Thürmer e Mara Zeni*

Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, CEP 95070-560, Caxias do Sul-RS, Brazil

*Correio eletrônico: mzandrad@ucs.br

RESUMO

Neste trabalho, membranas assimétricas de poliamida foram preparadas pelo método de inversão de fases a partir do sistema ternário água/ácido clorídrico/poliamida 66. O efeito da viscosidade (fator reológico) e da curva do ponto de nuvem (fator termodinâmico) da solução polimérica foram estudados para descrever a morfologia das membranas. A viscosidade da solução polimérica foi medida em viscosímetro de *Höppler* e a curva de ponto de nuvem foi determinada por titulação. Com o aumento da concentração polimérica de 10, 15 e 20% m/m, a viscosidade da solução também aumentou, o que resultou em maior quantidade de água para atingir o ponto de nuvem. A seção transversal das membranas preparadas nas diferentes concentrações de poliamida 66 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e apresentaram aumento na espessura de camada densa com o aumento da concentração polimérica e formação de microporos nas subcamadas. A espessura de camada densa na seção transversal das membranas influenciou diretamente os valores de fluxo permeado.

Palavras Chave: membranas poliméricas, poliamida 66, inversão de fases.

ABSTRACT

In this paper, asymmetric polyamide membranes were prepared by a phase inversion process in a water/chloridric acid/polyamide 66 ternary system. The effect of the viscosity (rheological factor) and the cloud point curve (thermodynamic factor) of the casting solution was studied to describe the membranes morphology. The viscosity was measured in a *Hoppler* viscometer and the cloud point curve was determined by the usual titration method. With increasing polymer concentration of 10, 15 and 20% wt the viscosity also increased, resulting in more water to reach the point cloud. The cross section of membranes prepared from different concentrations of polyamide 66 was evaluated by scanning electron microscopy and showed a increased in thickness of dense layer with the increased of polyamide concentration and formation of micropores in sublayers. The thickness of dense layer in membranes cross section influenced directly the values of permeate flux.

Key words: polymeric membrane; phase inversion; polyamide 66.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de membranas tem sido aplicada em inúmeros processos de separação como: a microfiltração, osmose inversa, permeação de gases, pervaporação, além de outros. Porém, cada processo de separação é caracterizado pelo uso de membranas com uma morfologia particular, com poros que variam de tamanho na ordem de nanômetros [1].

A formação de membranas porosas assimétricas preparadas pelo método de inversão de fases tem sido estudada por muitos pesquisadores [2-4]. Neste processo, uma solução polimérica homogênea é imersa em um banho de coagulação e separada em duas fases: uma fase sólida, rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana e uma fase líquida, pobre em polímero, a qual dá origem aos poros da membrana [3].

Dois diferentes mecanismos ocorrem na separação de fases de um sistema ternário (não-solvente/solvente/polímero) quando submetidos ao banho de coagulação; a separação instantânea e

a separação com atraso [4]. Através de diagrama de fases, a separação entre fases de um sistema pode ser avaliada, ou seja, o processo de formação da membrana, como a taxa de separação, a qual está relacionada a fatores termodinâmicos e cinéticos [5,6] pode ser compreendido. A separação instantânea acontece quando a separação de fases inicia imediatamente após a imersão no coagulante (ou não solvente) e duas fases distintas são formadas. Neste caso, a separação se dá no mesmo momento da imersão. A separação com atraso ocorre em sistemas que necessitam de um determinado tempo para separar, mesmo após entrar em contato com o não-solvente. Membranas formadas pelo processo de separação instantânea apresentam poros na superfície, já as membranas formadas pelo processo de separação com atraso apresentam camada densa na superfície.

Membranas microporosas de poliamida podem ser formadas pelo método de inversão de fases a partir de diferentes condições da solução polimérica e do banho de coagulação. Dependendo dessas condições, membranas com diferentes características morfológicas são obtidas [7-10]. *Shi et al.* [10] estudaram a morfologia de membranas microporosas formadas a partir do sistema ternário água/ácido fórmico/poliamida 66. A morfologia resultante foi uma fina camada densa, também chamada de pele e subcamadas altamente porosa. Neste tipo de membrana, a pele é responsável pela seletividade, enquanto os poros atuam como suporte mecânico e facilitam a passagem do permeado [11].

No presente trabalho membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases a partir do sistema água/ácido clorídrico (HCl)/poliamida 66 (PA66). As variações de viscosidade e o ponto de nuvem das soluções de PA 66 preparadas em diferentes concentrações foram avaliadas. Análises morfológicas e de fluxo de permeado de água foram realizados para avaliar a influencia da viscosidade e da concentração polimérica na estrutura e permeabilidade das membranas preparadas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais. Poliamida 66 fornecida pela *Alfa Polímeros (Brasil)* com $M_w = 161.000$ g.mol⁻¹ e $M_n = 56.555$ g.mol⁻¹ foi usado como polímero. Ácido clorídrico (HCl) da *Merck Brasil* foi usado como solvente e água destilada como não solvente para a PA 66.

2.2. Determinação da viscosidade das soluções. A viscosidade de cada solução (10, 15 e 20% m/m) foi medida a 25°C usando o viscosímetro de *Höppler (Veb Prüfgerate-Werk Medingen/Sitz, Freital)* usando esferas de vidro (PESO). A viscosidade dinâmica foi calculada pela seguinte equação:

$$\eta = t(l_1 - l_2)K \quad (1)$$

onde, η é a viscosidade dinâmica (cP), l_1 e l_2 são as densidades da esfera e da solução polimérica

respectivamente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), t é o tempo (s) e K é a constante do viscosímetro ($\text{cP}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Para determinar a densidade da solução polimérica foi usado um picnômetro. A densidade da esfera e a constante K são fornecidos pelo fabricante do viscosímetro.

2.3. Determinação do ponto de nuvem. A curva do ponto de nuvem foi obtida pelo método de titulação. As soluções de diferentes concentrações de poliamida (10, 15 e 20% m/m) foram preparadas dissolvendo a PA66 em HCl a 25°C por oito horas em agitação magnética. O ponto de nuvem para cada concentração foi determinado a partir da solução previamente pesada e mantida sob agitação, titulando pequenas quantidades do não-solvente (água). A adição de água pura foi mantida até a solução polimérica homogênea tornar-se turva visualmente. Após a observação do primeiro sinal de turbidez, a adição de não-solvente é parada. Se a solução voltar a ficar clara, mais não-solvente deve ser adicionado. O ponto de nuvem é dado pela concentração de água adicionada à solução polimérica quando a turbidez se mantém por mais de 24 horas, indicando que a separação de fases ocorreu. O ponto de nuvem foi determinado pela quantidade de não-solvente, solvente e polímero presente ao final da titulação.

2.4. Preparação das membranas. As soluções com concentrações de 10, 15 e 20% m/m de PA 66 em HCl foram espalhadas sobre placas de vidro com espessura uniforme de 40 μm com uma faca espalhadora. Logo após o espalhamento, a placa de vidro foi imersa no banho de coagulação contendo água pura como não-solvente por 24 horas a temperatura de 25°C. Concluída a etapa de precipitação, as membranas foram lavadas em água corrente para remoção do solvente residual.

2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram inicialmente fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com uma fina camada de ouro. As imagens da seção transversal e superfície das membranas foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura da marca *Shimadzu* SSX 550 operado a 10 kV.

2.6. Fluxo de permeado de água. O ensaio de fluxo de permeado de água foi realizado utilizando água destilada por 60 minutos a pressão constante de 2 bar. Os valores de fluxo de permeado foram calculados usando a seguinte equação:

$$J = \frac{V}{A\cdot\Delta t} \quad (2)$$

onde J é o fluxo de água pura ($\text{L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$), V é o volume de permeado de água (L), A é a área permeante de membrana (m^2) e Δt é o tempo de permeação (h).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Medidas de viscosidade e ponto de nuvem. A separação de fases em sistemas ternários pode ser analisada a partir do comportamento reológico do sistema, o qual está relacionado com a

viscosidade da solução e tem um importante papel na formação das membranas [12]. A Tabela 1 mostra os valores da viscosidade dinâmica medida para as soluções nas diferentes concentrações de PA 66. Foi observado um aumento nos valores de viscosidade com o aumento na concentração de poliamida. A viscosidade aumentou de 18 para 111 cP para as concentrações de 10 e 20% (m/m), respectivamente. De acordo com *Barzin et al.* [13], quando a concentração da solução polimérica aumenta, a viscosidade também aumenta causando redução na taxa de troca entre solvente/não-solvente no momento da separação de fases.

O comportamento termodinâmico da solução polimérica pode ser avaliado através dos dados experimentais do ponto de nuvem. A Tabela 1 apresenta o conteúdo de água presente em cada concentração. A tendência observada para os valores de viscosidade foi observada também para o ponto de nuvem, onde os valores aumentaram com o aumento da concentração da solução polimérica. Com o aumento da concentração de poliamida, mais água é necessária para causar instabilidade termodinâmica e promover a separação de fases no sistema.

Tabela 1. Valores de viscosidade dinâmica e ponto de nuvem da solução de poliamida 66.

Composição da Solução % m/m		Viscosidade dinâmica (cP)	Conteúdo de água no ponto de nuvem g / %m
PA 66	HCl		
10	90	18,6	63,7 / 33
15	85	50,8	74,5 / 35,8
20	80	111,4	84,1 / 37,7

Geralmente, diagramas de fases experimentais e calculados teoricamente são comparados [3,13-15]. Quando solventes orgânicos são usados para construir o diagrama teórico, a maioria dos dados necessários está disponível na literatura. No caso do HCl, o qual é um solvente inorgânico, tais dados devem ser obtidos experimentalmente. Portanto, neste trabalho, o diagrama de fases ternário foi construído a partir dos pontos experimentais de ponto de nuvem.

A Figura 1 mostra os pontos de nuvem experimentais para o sistema água/ácido clorídrico/poliamida 66. A curva formada a partir dos pontos de nuvem fica mais próxima do eixo polímero-não-solvente com o aumento da concentração do polímero. Isso indica que a quantidade de água necessária para a precipitação aumenta com o aumento da concentração de polímero, em outras palavras, mais água é necessária para causar instabilidade termodinâmica na solução e resultar na separação de fases [16]. Portanto, pode-se dizer que o sistema água/HCl/PA66 apresenta alta tolerância a água, o que favorece a formação de camada densa na superfície das membranas

durante o processo de inversão de fases. Esse resultado indica que o tipo de separação de fases para o sistema estudado neste trabalho é o de separação atrasada. Após algum tempo, a composição da fase rica em polímero atinge uma determinada composição e o sistema solidifica [17].

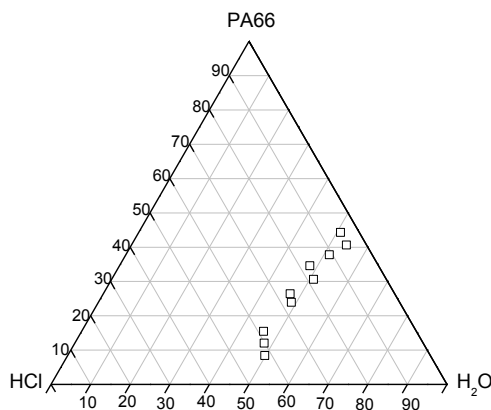


Figura 1. Pontos de nuvem medidos para diferentes concentrações de soluções de poliamida

3.2. Morfologia das membranas. Na Figura 2 (A-C), as imagens mostram que as membranas preparadas nas concentrações de 10, 15 e 20% m/m de PA 66 apresentaram estrutura assimétrica consistindo de camada densa na superfície e subcamadas altamente porosa de morfologia celular. A seção porosa em todas as membranas foi caracterizada por distribuição uniforme de poros esféricos de ordem micrométrica. Outros trabalhos [9,10] apresentam resultados similares em termos de estrutura porosa utilizando ácido fórmico como solvente para a PA66.

Com o aumento da concentração de PA 66 na solução, foi observado um aumento na espessura da camada densa. Para as concentrações de 10, 15 e 20 % m/m, a espessura da camada densa representou em torno de 32,5, 56 e 60% da espessura total das membranas, respectivamente. Esse resultado mostrou que quanto menor a concentração da solução polimérica, menor é a viscosidade da solução, o que influenciou diretamente na formação de camada densa das membranas [12].

A superfície superior dos filmes para todas as membranas, representada pela Figura 2 (D) apresentaram camada densa não porosa, compostas de grãos com forma poligonal, a mesma morfologia observada por *Shih et al.* [10], em membranas de PA 66.

A estrutura da superfície das membranas depende fortemente das taxas de saída e entrada de solvente e não-solvente na solução polimérica, respectivamente. De acordo com *Chuang et al.* [18], a camada densa é formada quando o solvente presente na solução polimérica migra para o banho de coagulação antes que o não-solvente migre para a solução polimérica. A camada densa para de crescer quando não-solvente suficiente difunde nas subcamadas para a formação de poros. Caso

contrário, ocorre formação de poros na superfície da membrana.

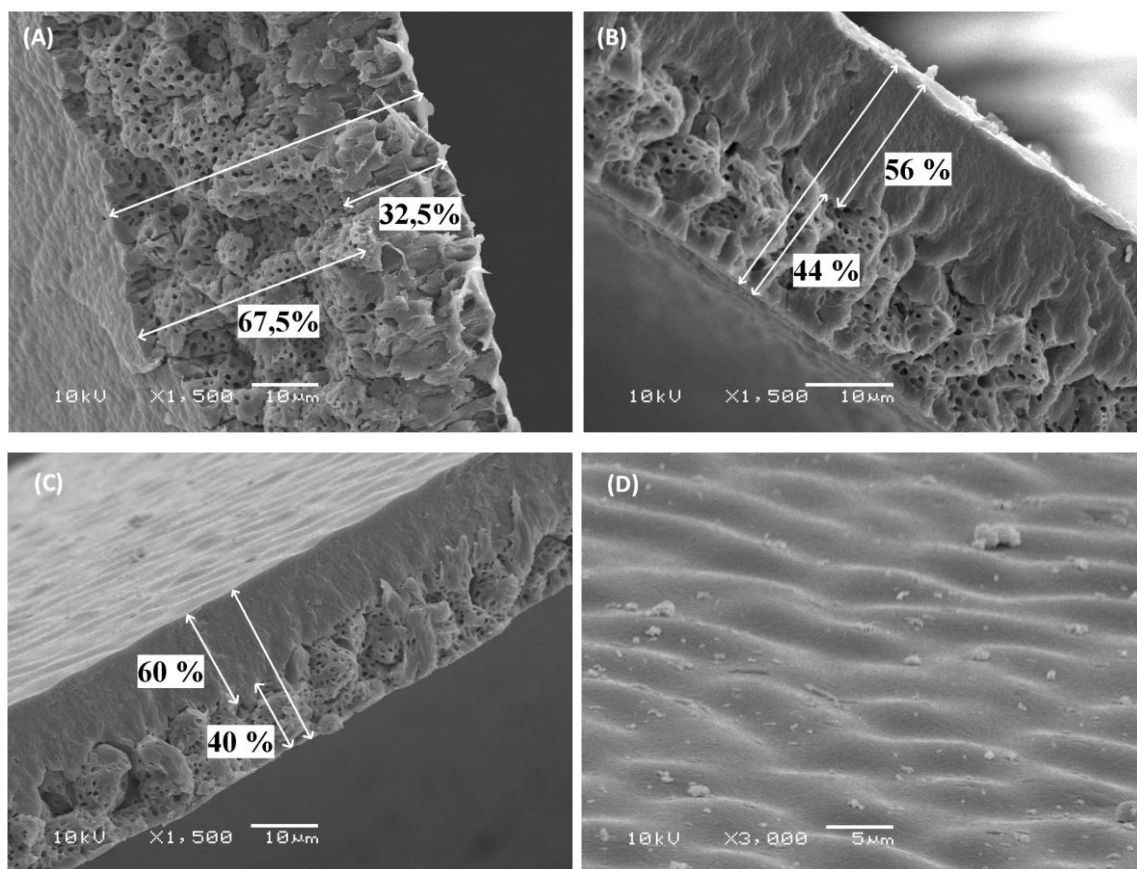


Figura 2. Microscopias (MEV) da secção transversal (A, B, C) das membranas preparadas nas concentrações de 10, 15 e 20% m/m, respectivamente e superfície (D).

3.3. Fluxo de água pura. As membranas foram submetidas ao ensaio de permeação de água à pressão constante de 2 bar. O fluxo de água foi calculado usando a Eq. (2) a partir da taxa experimental de fluxo permeado medido no intervalo de 10 minutos. O fluxo permeado de água para as membranas é mostrado na Figura (3).

Observou-se que com o aumento da concentração de poliamida houve um decréscimo no fluxo de permeado de água. Ao final de 60 minutos de ensaio a membrana preparada na concentração de 10% (m/m) apresentou fluxo de $1.360 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, enquanto as membranas na concentração de 15 e 20% (m/m) apresentaram fluxo aproximado de 66 e 7 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente.

A redução no fluxo permeado com o aumento na concentração de poliamida pode ser devido à formação de uma maior camada densa como observado nas imagens de microscopia eletrônica, a qual aumenta drasticamente a resistência à permeação de água.

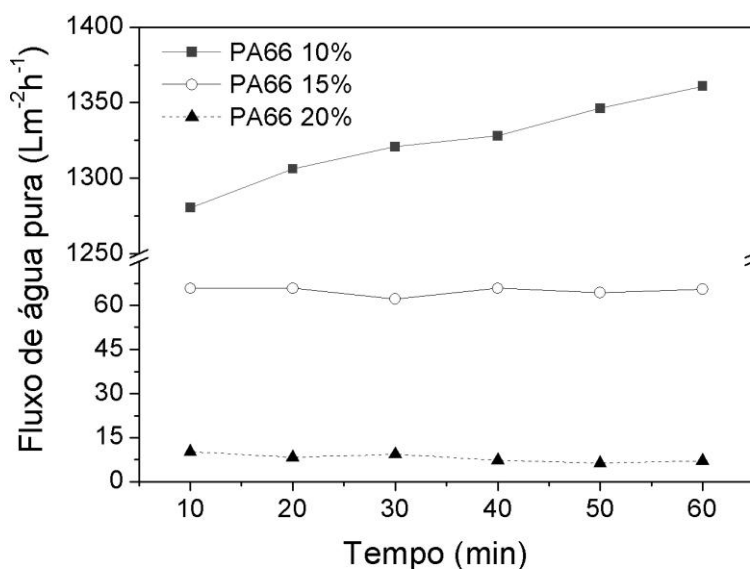


Figura 3. Fluxo permeado de água em função do tempo apresentado pelas membranas preparadas nas diferentes concentrações de poliamida

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi observada a relação entre a espessura de camada densa e a concentração da solução polimérica de PA 66 na formação de membranas de estrutura assimétrica.

O aumento da concentração de PA 66 resultou no aumento da viscosidade dinâmica da solução e na quantidade de água necessária para ocorrer a separação de fases no sistema. Esses fatores influenciaram diretamente na morfologia da membrana, resultando no aumento da espessura da camada densa, a qual reduziu drasticamente o fluxo de permeado de água.

Agradecimentos. Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul, HidroFiltros do Brasil e ao CNPq pelo suporte financeiro e aos Prof. A. Bottino e Prof. G. Capanelli do Instituto de Química da Università di Genoa (Italia), pelo suporte teórico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Baker RW “*Membrane technology and applications*”, 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2004
- [2] Zeni M, Riveros M, Souza JF, Mello K, Meireles C, Filho GR, *Desalination* **221**, 294 (2007)
- [3] Barzin J, Sadatnia B, *J. Membr. Sci.*, **325**, 92 (2008)
- [4] Wienk IM, Boom RM, Beerlage MAM, Bulte AMW, Smolders CA, Strathmann H, *J. Membr. Sci.* **113**, 361 (1996)
- [5] Witte P, Dijkstra PJ, Berg JWA, Feijen J, *J. Membr. Sci.*, **117**, 1 (1996)
- [6] Han M-J, Bhattacharyya D, *J. Membr. Sci.*, **98**, 191 (1995)
- [7] Torres MR, Soriano E, Abajo J, Campa JG, *J. Membr. Sci.*, **81**, 31 (1993)
- [8] Yao CW, Burford RP, Fane AG, Fell CJD, *J. Membr. Sci.*, **38**, 113 (1988)

- [9] Shih CH, Gryte CC, Cheng LP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 944 (2005)
- [10] Lin DJ, Chang CL, Lee CK, Cheng LP, *Eur. Polym. J.*, **42**, 356 (2006)
- [11] Mulder M “*Basic principles of membrane technology*”. 2^a ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA; 1996.
- [12] Ren J, Zhou J, Deng M, *Sep. Purif. Technol.*, **74**, 119 (2010)
- [13] Barzin J, Sadatnia B, *Polymer*, **48**, 1620 (2007)
- [14] Wang X, Zhang L, Sun D, An Q, Chen H, *Desalination*, **236**, 170 (2009)
- [15] Bottino A, Camera-Rodab G, Capannelli G, Munari S, *J. Membr. Sci.*, **57**, 1 (1991)
- [16] Lee KW, Seo BK, Nam ST, Han MJ, *Desalination*, **159**, 289 (2003)
- [17] Kools WFC “*Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems. Mechanisms and morphologies*”, Ph. D. dissertation, Twente University, The Netherlands, 1998
- [18] Chuang W-Y, Young T-H, Chiu W-Y, Lin C-Y, *Polymer*, **41**, 5633 (2000)