

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

LUCAS MARCELO SCHEUER

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
MICROPOROSAS ASSIMÉTRICAS USANDO POLIESTIRENO COM
CARVÃO ATIVADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2017

LUCAS MARCELO SCHEUER

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
MICROPOROSAS ASSIMÉTRICAS USANDO POLIESTIRENO COM
CARVÃO ATIVADO**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR *Campus* Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador: Gilberto da Cunha Gonçalves

TOLEDO
2017

**TERMO DE APROVAÇÃO
DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

LUCAS MARCELO SCHEUER

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
MICROPOROSAS ASSIMÉTRICAS USANDO POLIESTIRENO COM
CARVÃO ATIVADO**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso I do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, *Campus Toledo*, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves

Profa. Dra. Gracinda Marina Castelo da Silva

Profa. Dra. Marcia Teresinha Veit

Toledo, Novembro de 2017

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

PRD	1-Metil-2-Pirrolidona
DMF	N, N-Dimethylformamide
PEG300	polietilenoglicol 300
PEG4000	polietilenoglicol 4000
CA	carvão ativado
PM	peso molecular
MF	microfiltração
UF	ultrafiltração
PS	poliestireno
PTFE	politetrafluoretileno
TGA	análise termogravimétrica
DTG	termogravimetria derivada

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a produção de membranas com poliestireno, proveniente de copos plásticos, e carvão ativado. As membranas foram preparadas usando a técnica de inversão de fases, na qual foram testadas diferentes concentrações de polímero/solvente, espessuras de espalhamento (0,23 mm e 0,47 mm) e diferentes tipos de solventes (1-Metil-2-Pirrolidona – PRD e N,N-Dimetilformamida – DMF). O solvente que apresentou-se mais adequado para a fabricação das membranas foi o PRD, proporcionando melhor dissolução e espalhamento do polímero. A espessura de espalhamento em que as membranas obtiveram uma melhor formação de poros e melhores propriedades mecânicas, foi a de 0,47 mm. Foram testadas também diferentes proporções de Polietilenoglicol 300 (PEG300) e carvão ativado na composição das membranas. A concentração de 20% de PEG300 da massa total e, 1 % e 2 % de carvão ativado da massa do polímero, foram as que apresentaram os melhores parâmetros avaliados, tais como, dissolução do polímero, espalhamento e formação de poros. Concluiu-se que a adição de carvão ativado influenciou na formação de poros, em um maior fluxo de água e maior retenção de Polietilenoglicol 300 e Polietilenoglicol 4000 (PEG4000).

Palavras chave: polímero, membrana, inversão de fases.

ABSTRACT

The present work had as objective to study the production of membranes with polystyrene, coming from plastic cups, and activated carbon. The membranes were prepared using a phase inversion technique in which different polymer/solvent concentrations, spreading thicknesses (0.23 mm and 0.47 mm) and different solvent types were tested (1-Methyl-2-Pyrrolidone - PRD and N, N-Dimethylformamide - DMF). The PRD was most suitable for a manufacturing of the membranes, providing better dissolution and casting solution of the polymer. The casting solution thickness in which as membranes obtained better pore formation and better mechanical properties was 0.47 mm. Different proportions of polyethylene glycol 300 (PEG300) and activated carbon in the composition of the membranes were also tested. The best parameters for membranes production (polymer dissolution, casting solution and pore formation) were obtained using 20% polyethylene glycol 300, and 1% and 2% activated carbon. It was concluded that activated carbon influenced the formation of pores, water permeability and polyethylene glycol 300 and polyethylene glycol 4000 (PEG4000) rejection.

Key words: polymer, membrane, phase inversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das membranas de acordo com a morfologia	13
Figura 2 - Estrutura do poliestireno.....	16
Figura 3 - Esquema do aparato de filtração com bomba a vácuo	24
Figura 4 - Características visuais das membranas da seção transversal.....	28
Figura 5 - Análises térmicas das membranas de PS e CA.....	30
Figura 6 - Características visuais das membranas na superfície de vidro e recortadas com o diâmetro de 47 mm.....	32
Figura 7 - Características visuais da seção transversal e da parte superior das membranas.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos processos de separação por membranas.....	14
Tabela 2 – Materiais utilizados na fabricação de membranas.....	15
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do carvão ativado em pó (CA).....	20
Tabela 4 – Testes iniciais de produção de membrana a partir de PS.....	22
Tabela 5 – Produção de membranas com PEG 300.....	22
Tabela 6 – Produção de membranas com carvão ativado.....	23
Tabela 7 – Resultados da primeira etapa.....	26
Tabela 8 – Resultados da segunda etapa.....	27
Tabela 9 – Resultados das membranas preparadas com carvão ativado.....	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivo Geral	12
1.1.2	Objetivos específicos	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	13
2.2	MATERIAIS EMPREGADOS NO PREPARO DAS MEMBRANAS	15
2.3	POLIESTIRENO	16
2.5	CARVÃO ATIVADO	18
3	MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1	MATERIAL E REAGENTES	20
3.2	PRODUÇÃO DE MEMBRANAS	21
3.2.1	Primeira etapa	21
3.2.2	Segunda etapa	22
3.2.3	Terceira etapa	22
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	23
3.3.1	Espessura das Membranas	23
3.3.2	Teste de Inchamento	23
3.3.3	Análises térmicas: TGA e DTG	24
3.3.4	Permeabilidade da Água	24
3.3.5	Rejeição de PEG	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1	PRIMEIRA ETAPA	26
4.2	SEGUNDA ETAPA	27
4.3	MEMBRANAS PREPARADAS COM CARVÃO ATIVADO	29
5	CONCLUSÃO	37
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1 INTRODUÇÃO

Dentre os processos de separação utilizados nas operações unitárias, um que chama a atenção é o de separação por membranas, o qual vem sendo cada vez mais utilizado na indústria química, em substituição aos processos convencionais como destilação e filtração. O processo de separação por membranas começou na área médica, com o rim artificial, e hoje é aplicado nos mais diferentes ramos, como a petroquímica, com as unidades industriais de fracionamento de misturas gasosas, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamento de águas. A eficiência do processo depende na melhoria da seletividade, baixo custo energético e a qualidade do produto final (HABERT *et. al*, 2006).

A tecnologia de separação por membranas, para a separação, isolamento de produtos e concentração, trouxe o surgimento de técnicas de separação pelo uso de membranas poliméricas. As membranas a partir de polímeros podem ser desenvolvidas com características distintas para diferentes utilidades, como, por exemplo, nas células a combustível, na desidratação de etanol por pervaporação, entre outros. Para se utilizar um polímero comercial, tal como, o poliestireno, para a fabricação de membranas, é necessário que haja procedimentos específicos para que o mesmo se torne aplicável como membrana, caso contrário, poderá haver interferência em propriedades específicas muito importantes como morfologia, estrutura e seletividade (CELSO, 2003).

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de monômeros. Eles podem ser caracterizados por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Podem ainda ser naturais, como a celulose, ou sintéticos, como o poliestireno. São classificados como termoplásticos, termofixos, borrachas e fibras. Os termoplásticos são moldáveis a quente, são isolantes térmicos e elétricos, possuem baixa densidade e baixo custo. Os termofixos possuem rigidez que não se altera com a temperatura, diferente dos termoplásticos que amolecem e fundem-se. As borrachas são divididas em naturais e sintéticas. A natural é obtida da seiva de vários vegetais, sendo que as árvores da seringueira são as principais, já as sintéticas são obtidas por meio da polimerização do acetileno. As fibras são também divididas também em naturais e sintéticas. As naturais são as retiradas prontas da

natureza, que podem ser de origem vegetal ou animal. As fibras artificiais são produzidas a partir da celulose (PAOLI & SPINACÉ, 2005).

No meio de tantos polímeros existentes, o poliestireno se destaca por ser vastamente utilizado na indústria de embalagens. Sendo assim, o mesmo pode ser facilmente encontrado em prateleiras de mercados e conseqüentemente em forma de descarte. Ele é um material reciclável que apresenta boa estabilidade térmica, de fácil polimerização e é adquirido a baixo custo, podendo ser aplicado para a produção de membranas (MEIRELES, 2007).

Segundo Jacques (2010), o poliestireno é o quinto termoplástico mais utilizado atualmente, com 7,8% do consumo mundial. O Brasil em 2010 produziu cerca de 646 toneladas desse polímero, que necessitaria ser reciclado uma vez que ele leva em torno de 200 anos para se decompor na natureza. Economicamente, a reciclagem do poliestireno (por exemplo de copos plásticos) é pouco atrativa, devido ao baixo valor pago por esse material (cerca de R\$ 0,20 o quilo). Neste sentido, a utilização do poliestireno descartado pode ser uma alternativa para o desenvolvimento de membranas de baixo custo.

Meireles (2007) estudou a produção de membranas produzidas a partir de acetato de celulose, do bagaço de cana-de-açúcar, e poliestireno de copos plásticos descartados. Os resultados demonstraram que as mesmas possuem um comportamento equivalente as que são comercializadas.

O carvão ativado, um material carbonoso que tem a capacidade de adsorver seletivamente gases, líquidos ou impurezas, pode ser utilizado na preparação das membranas poliméricas. Gonçalves (2015) produziu membranas a partir de polidimetilsiloxano com a adição de carvão ativado e concluiu, que a utilização de carvão ativado, promoveu uma diminuição do fluxo da membrana, mas, com um aumento na seletividade do material retido.

O desenvolvimento de estudos com produção de membranas a partir de poliestireno, oriundo de copos plásticos, com a adição de carvão ativado são escassos na literatura.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Produção e caracterização de membranas poliméricas usando poliestireno, provenientes de copos plásticos, com carvão ativado.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir membranas poliméricas utilizando poliestireno proveniente de embalagens de copos plásticos;
- Avaliar a adição de carvão ativado e aditivos na composição das membranas;
- Caracterizar as membranas produzidas quanto as espessuras obtidas, estabilidade térmica (TGA e DTG), teste de inchamento, fluxo de água, rejeição de PEG 300 e PEG 4000.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

As membranas são descritas como barreiras que separam duas fases e que podem restringir total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes na fase (GONÇALVES, 2015). Geralmente, as fases são divididas em duas, o concentrado, composta por componentes maiores que os poros mínimos da membrana, e o permeado, formado pelos componentes menores, que atravessam a membrana (MEIRELES, 2007).

Na Figura 1 é mostrado a subdivisão dos tipos de membranas. Por meio da estrutura e morfologia, as membranas podem ser classificadas como densas ou porosas, simétricas ou assimétricas.

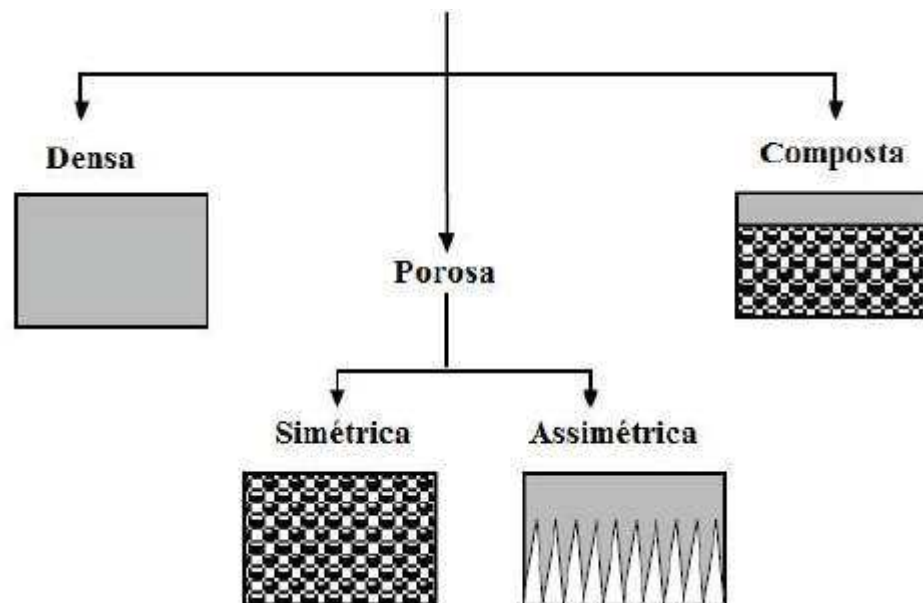


Figura 1: Classificação das membranas de acordo com a morfologia

Fonte: Engel (2011)

Nas densas, a separação ocorre através das interações físico-químicas entre os componentes a serem permeados e o material da membrana, ela é o tipo de membrana com maior seletividade.

Nas porosas, a separação ocorre mecanicamente através da rejeição de tamanhos do material, onde o mesmo pode estar tanto dissolvido como em suspensão. Quando os poros são uniformes ao longo da seção transversal da membrana, é chamada de simétrica, quando aumentam o seu tamanho, é chamada de assimétrica (ENGEL, 2011). As membranas compostas são diferenciadas pelo uso de mais de um material na composição de sua estrutura. (SANTOS, 2011)

O processo de separação por membranas é caracterizado por uma força motriz, caso contrário o processo não ocorreria. Essa força pode ser a concentração, a diferença de temperatura ou a pressão. A eficiência das membranas é determinada pela seletividade e o fluxo permeado da membrana (CARVALHO, 2001).

Os diferentes processos de separação por membranas podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros das membranas e podem ser utilizados para objetivos distintos. A microfiltração possui poros na faixa de 1000 Å até 10 µm, força motriz de até 2 atm, as partículas do material retido são de peso molecular 500 kDa e o seu material permeado é constituído de água e sólidos dissolvidos, ela pode ser utilizada para a remoção de sólidos suspensos, até mesmo micro-organismos (ENGEL, 2011).

Dependendo do tamanho dos poros das membranas é necessária uma pressão maior para que ocorra a separação, como na nanofiltração, comumente utilizado uma pressão de cerca de 15 atm, enquanto que na osmose inversa a pressão pode chegar até a 80 atm (ENGEL, 2011). A Tabela 1 apresenta as características de dois dos principais processos de separação por membranas.

Tabela 1: Características dos processos de separação por membranas.

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado
Microfiltração	Diferença de pressão (até 2 atm)	Partículas > PM 500 kDa	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração	Diferença de pressão (1-10 atm)	Macro moléculas (proteínas de PM 5-500 kDa)	Água e sais

A microfiltração, juntamente com a ultrafiltração, está entre o processo de separação mais utilizado. Ela é capaz de remover partículas do tamanho de microns, como bactérias e partículas suspensas de suspensões ou gases, através da

passagem do fluido membrana com diâmetro de poro entre 0,1 a 10 μm . Uma membrana de microfiltração para que seja eficiente deve possuir características como: uniformidade do tamanho do poro, porosidade e espessura da camada ativa. Esse processo é amplamente utilizado na remoção de poluentes de água, bem como, na clarificação de vinho, cerveja e sucos (ANADAO, 2010).

A ultrafiltração possui poros com diâmetro entre 10 e 1.000 Å, retém partículas coloidais, biomoléculas, entre outros, permeado apenas água e sais. Esse processo é aplicado na indústria alimentícia para clarificação de sucos de frutas e também na produção de laticínios, para a concentração de proteínas e gordura do soro do leite (ANADAO, 2010).

As membranas sintéticas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. A primeira, em sua grande maioria, é produzida a partir de polímeros, e a segunda, a partir de metais e cerâmicos. As orgânicas possuem um menor custo de produção que as inorgânicas (HABERT *et. al*,2006).

2.2 MATERIAIS EMPREGADOS NO PREPARO DAS MEMBRANAS

Com o desenvolvimento da indústria, tornou-se possível a fabricação de membranas sintéticas a partir de diferentes materiais, sendo os polímeros um dos mais utilizados. Na Tabela 2, estão representados os polímeros comumente empregados para a fabricação de membranas sintéticas.

Tabela 2: Materiais utilizados na fabricação de membranas.

Polímero	Membranas
Policarbonato (PC)	MF
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	MF e UF
Politetrafluoretileno (PTFE)	MF
Polipropileno (PP)	MF
Acetato de celulose (AC)	MF e UF
Poliamida (PA)	MF e UF
Polisulfona (PSF)	MF e UF
Poliestireno (PS)	MF e UF

Fonte: Anadao (2010)

O politetrafluoretileno (PTFE) é amplamente utilizado na fabricação comercial de membranas de microfiltração (ANADAO, 2010). O poliestireno (PS) não possui uma ampla utilização nesse comércio, mas chama a atenção, pois, tem sido largamente consumido nos últimos anos, gerando expressivos descartes.

Os materiais inorgânicos, em relação aos polímeros, apresentam uma maior estabilidade química e térmica, mas, a sua utilização ainda é limitada, restringindo-se aos processos de micro e ultrafiltração. Podem ser obtidas a partir de quatro tipos de materiais: cerâmicos, metálicos, vítreos e zeolíticos (ANADAO, 2010).

2.3 POLIESTIRENO

Os polímeros são descritos como materiais extremamente versáteis, são obtidos pela polimerização de monômeros ou ainda pela extração de produtos naturais. O poliestireno (PS) é um tipo de polímero resultante do monômero de estireno, ou seja, consiste em macromoléculas formadas pela união sucessiva de várias moléculas de estireno. Na Figura 2 está demonstrado a estrutura do poliestireno.

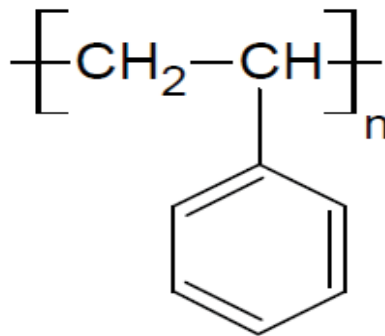


Figura 2: Estrutura do poliestireno

Fonte: Meireles (2007)

O poliestireno foi fabricado pela primeira vez em 1929, tendo sido o primeiro plástico a ser produzido industrialmente. Suas principais características são: transparente como o vidro, possui boa estabilidade térmica, baixa resistência mecânica e aos solventes orgânicos, é apolar, quimicamente inerte, de fácil polimerização, apresenta boa processabilidade, além de ser adquirido a baixo custo.

Os poliestirenos podem ser classificados de acordo com as diferentes formas de polimerização e aplicação, em expandido, de alto impacto, resistente ao calor e o cristal.

O PS cristal é um homopolímero amorfo, transparente, duro e com alto índice de refração. Por se tratar de um material de baixo custo de produção, é largamente utilizado na fabricação de copos descartáveis, pratos, talheres, entre outros (Meireles, 2007).

Com a produção industrial dos polímeros, os mesmos passaram a substituir outros tipos de materiais. O vidro era a principal matéria prima utilizada para fabricação de garrafas e copos, e após a utilização dos polímeros em escala industrial, os mesmos passaram a ser produzidos também através de polímeros como o PET e o PS.

Tendo em vista o grande consumo desse plástico nos últimos anos, houve um aumento significativo do seu descarte na natureza, o que leva a uma preocupação ambiental a esse respeito, pois, ele é um polímero não biodegradável e leva cerca de 200 anos para começar a se decompor. Sendo assim, uma das formas de reciclar o poliestireno é através da utilização na produção de membranas (MEIRELES, 2007).

López *et. al*, (2008) produziram membranas com poliestireno reciclado e diferentes concentrações de PEG, o resultado da utilização de PEG na composição da membrana foi a melhora na viscosidade e na taxa de permeação de água pura. As membranas com a adição de PEG 200 apresentaram tamanhos de poros menores em comparação com as que possuem em sua composição PEG 400 e PEG 600, ou seja, com o aumento do peso molecular há o aumento do fluxo, contudo, uma diminuição na separação do soluto.

2.4 PREPARO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS ASSIMÉTRICAS

As membranas microporosas podem ser fabricadas utilizando-se os seguintes processos: separação de fases induzida por reação, separação de fases induzida termicamente, air casting, precipitação por imersão e inversão de fases.

A separação de fases induzida por reação é um método que consiste em sujeitar a solução polimérica a uma reação, onde irá ocorrer a separação de fases. A induzida termicamente, trata-se do mesmo processo, contudo, o que guia a formação de membranas assimétricas é a taxa de resfriamento ao qual a solução é submetida (ANADAO, 2010).

No processo air casting, o polímero é dissolvido em uma mistura de solvente volátil e não-solvente menos volátil. A evaporação em ambiente controlado causa a redução gradual da proporção solvente/não solvente e a solubilidade do polímero decresce. Isso leva à separação em duas fases, concomitantemente com a saída do solvente (ANADAO, 2010).

A precipitação por imersão, trata-se de um dos processos mais importantes para a manufatura de membranas. Uma solução polimérica é espalhada sobre uma superfície e, subseqüentemente, imersa em um banho de não solvente. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não solvente na solução polimérica. Esse método possui alguns detalhes pré-estabelecidos:

- solução polimérica é espalhada em baixas temperaturas (de 0 °C a -11 °C);
- parte do solvente evapora antes da imersão;
- a membrana é formada com a imersão;
- em seguida, a membrana é aquecida entre 70 °C e 90 °C, a fim de formar uma membrana secundária, com estrutura porosa (ANADAO, 2010).

A inversão de fases, assim como, a precipitação por imersão, é um dos métodos mais utilizados para a produção de membranas. Nesse processo, o polímero é transformado de forma controlada de líquido para sólido. Ocorre por meio de um solvente, polímero e um não-solvente, as membranas são preparadas através da precipitação por evaporação e por imersão, onde há a troca de massa entre a solução polimérica e o banho de precipitação. A solução polimérica é dividida em duas fases: uma é sólida e rica em polímero, sendo a matriz da membrana, e outra, é a fase líquida, que é pobre em polímero e forma a estrutura porosa. Um fator determinante na morfologia das membranas é a transferência de massa entre o solvente e o não solvente (POLETTTO, 2010).

2.5 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonoso que sofre um processamento para aumentar a porosidade interna aonde tem a capacidade de adsorver seletivamente gases, líquidos ou impurezas. Sua estrutura consiste em uma base grafitica, em que as extremidades podem conter uma série de elementos, como, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, que são como grupos funcionais (NIEDESBERG, 2012).

Quase todos os materiais que possuem alto teor de carbono podem ser ativados. Alguns precursores utilizados para a carbonização são os carvões minerais, cascas de frutos, madeiras, etc. A obtenção do carvão ativado é por meio de dois processos, a ativação física e química (GONÇALVES, 2015).

Na ativação física, o precursor, como a madeira, é submetido a uma queima controlada com baixo teor de oxigênio em temperatura de 800 °C a 1000 °C. É uma etapa de preparação do material, e tem como finalidade remover componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄).

A ativação química compreende uma etapa de carbonização a uma temperatura específica na presença de agentes químicos, tais como KOH, NH₄ e ZnCl₂. O objetivo dos reagentes é promover a formação de ligações cruzadas, resultando em um carvão com matriz rígida (GONÇALVES, 2015).

O carvão tem sido utilizado na indústria como adsorvente na purificação de gases e líquidos (GONÇALVES, 2015). HSU e TENG (2000) relataram a utilização de carvão ativado na produção de capacitores de alto desempenho. ZHOU (2014) trabalhou com a remoção de iodeto gasoso radioativo, presente em usinas nucleares.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL E REAGENTES

As membranas foram produzidas a partir de copos plásticos de poliestireno (Copobras), tendo sido adquiridos no comércio de Toledo/PR. Para o preparo das membranas, recortou-se os copos em pedaços pequenos, retirando-se a parte de baixo e a de cima para facilitar a dissolução do poliestireno.

Para a dissolução do poliestireno, utilizou-se os solventes 1- Metil-2-Pirrolidona P.A. – PRD (Neon) e N,N-Dimetilformamida – DMF (Synth).

O Polietileno Glicol 300 USP (Synth) foi utilizado como um aditivo formador de poros na composição das membranas e para análise da rejeição de PEG das diferentes membranas. O Polietileno Glicol 4000 USP (Êxodo) foi utilizado somente para análise de rejeição de PEG.

O carvão ativado em pó (Madecarbo Ind e Com Ltda), foi moído e peneirado usando uma peneira da série Tyler de 325 mesh, ou seja, menor que 0,044 mm. As propriedades físico-química do carvão ativado em pó estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do carvão ativado em pó (CA).

Propriedades	Valor
Número de Iodo (mg/g)	749,7
Área superficial específica (m ² /g)	883,6
Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,057 (14,8%)
Volume de Mesoporos (cm ³ /g)	0,304 (78,6 %)
Volume de Macroporos (cm ³ /g)	0,026 (6,6%)
Volume Total de poros (cm ³ /g)	0,387 (100%)
Diâmetro médio do poro (Å)	14,6
Diâmetro médio das Partículas (mm)	0,044
Densidade Aparente (g/cm ³)	0,249
Cinzas (%)	1,67
Umidade (%)	38,8

3.2 PRODUÇÃO DE MEMBRANAS

3.2.1 Primeira etapa

O procedimento experimental foi realizado nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *campus* Toledo, localizado na cidade de Toledo, Paraná.

As membranas foram produzidas a partir de poliestireno provenientes de copos plásticos, utilizando a técnica de inversão de fases. Os ensaios preliminares tiveram como objetivo avaliar os dois solventes para a utilização na produção das membranas, e observar a melhor proporção de polímero/solvente.

As soluções foram preparadas em erlenmeyers de 125 mL, nos quais pesou-se o polímero e, em seguida, adicionou-se o solvente nas quantidades suficiente para cada formulação. As soluções foram agitadas com o auxílio de um agitador magnético por 4 horas e deixadas em repouso por 2 horas, devido a incorporação de oxigênio no meio.

Para o espalhamento das soluções foram utilizadas placas de vidro previamente limpas, ambientadas com o solvente e preparadas com linha de náilon de 0,47mm em ambas as extremidades para alcançar a espessura desejada. As soluções foram então despejadas sobre as placas de vidros e o espalhamento foi realizado com o auxílio de um bastão de vidro.

Após 4 horas, as placas de vidro contendo a solução espalhada foram imersas em bacias de polietileno contendo água potável e deixadas por 12 horas a temperatura ambiente. As membranas foram retiradas das placas de vidro, lavadas com água destilada para a remoção do solvente e armazenadas em água destilada até a utilização para a caracterização.

Os ensaios preliminares foram realizados nas condições experimentais apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Condições experimentais utilizadas na produção de membrana a partir de PS

Membrana	PS (%)	PRD (%)	DMF (%)	Espessura do fio (mm)
MPS20PRD80	20	80	-	0,47
MPS15PRD85	15	85	-	0,47
MPS10PRD90	10	90	-	0,47
MPS20DMF80	20	-	80	0,47
MPS15DMF85	15	-	85	0,47
MPS10DMF90	10	-	90	0,47

3.2.2 Segunda etapa

A partir dos ensaios preliminares, produziu-se membranas com o aditivo PEG300 e com a espessura de 0,23 mm e 0,47 mm. Essa etapa teve como objetivo analisar o comportamento do PEG300 na composição da membrana.

O procedimento de preparo das membranas foi o mesmo utilizado na primeira etapa, com a adição de PEG depois do polímero. As membranas preparadas em diferentes condições estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições experimentais utilizadas na produção de membranas com adição de PEG 300.

Membrana	PS (%)	PRD (%)	PEG300 (%)	Espessura do fio (mm)
MPS20PRD60PEG20E23	20	60	20	0,23
MPS20PRD60PEG20E47	20	60	20	0,47
MPS20PRD70PEG10E23	20	70	10	0,23
MPS20PRD70PEG10E47	20	70	10	0,47

3.2.3 Terceira etapa

Baseado na segunda etapa, produziu-se membranas com diferentes dosagens de carvão ativado (CA), tendo como objetivo, analisar o comportamento do CA na composição da membrana.

No preparo das soluções, o CA foi adicionado depois das 4 horas de agitação, permanecendo por mais 30 minutos sob agitação e, mantido em repouso por 2 horas. As membranas foram preparadas nas condições descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições experimentais para a produção de membranas com a adição de carvão ativado.

Membrana	PS (%)	PRD (%)	PEG300 (%)	Carvão ativado (%)	Espessura do fio (mm)
MPS20PRD60 PEG20CA0	20	60	20	0	0,47
MPS20PRD60 PEG20CA1	20	60	20	*1	0,47
MPS20PRD60 PEG20CA2	20	60	20	*2	0,47

* porcentagem em relação a massa do polímero.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As análises realizadas tiveram como finalidade caracterizar as membranas produzidas na terceira etapa, com e sem a adição de diferentes teores de carvão ativado, observando o efeito nas propriedades térmicas e morfológicas.

3.3.1 Espessura das Membranas

A espessura das membranas foi determinada usando as imagens obtidas com microscópio digital.

3.3.2 Teste de Inchamento

Cortou-se tamanho das membranas obtidas com diâmetro de 47 mm e pesou-se a massa inicial. Em seguida, os mesmos foram mantidos submersos em água destilada por 4 dias. No final do período, pesou-se novamente a massa da membrana e calculou-se o percentual de inchamento usando a Equação 1:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{\text{massa final} - \text{massa inicial}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (1)$$

3.3.3 Análises térmicas: TGA e DTG

As análises de perda de massa com a temperatura (TGA/DTG) tem a finalidade de verificar a estabilidade térmica do material. Foram realizadas em um equipamento de análise térmica simultânea (TGA/DSC 3+, Mettler Toledo). Pesou-se 9 mg das amostras, recortadas em pedaços pequenos antes de serem pesadas, e foram acondicionadas em cápsulas de alumina, aquecidas até 500 °C, a 10 °C/min, sob atmosfera de N₂, a uma vazão de 50 mL/min.

3.3.4 Fluxo da Água

Os ensaios de permeação de água das membranas foram realizados em um módulo de filtração, composto de uma bomba de vácuo (Primatec, 122-BCP) e um sistema para filtração em polisulfona (Sterifil System, Millipore) para membranas de 47 mm.

A Figura 3 mostra o aparato de filtração com uma área de 0,145 cm², utilizado para as análises de permeabilidade de água e rejeição de PEG.

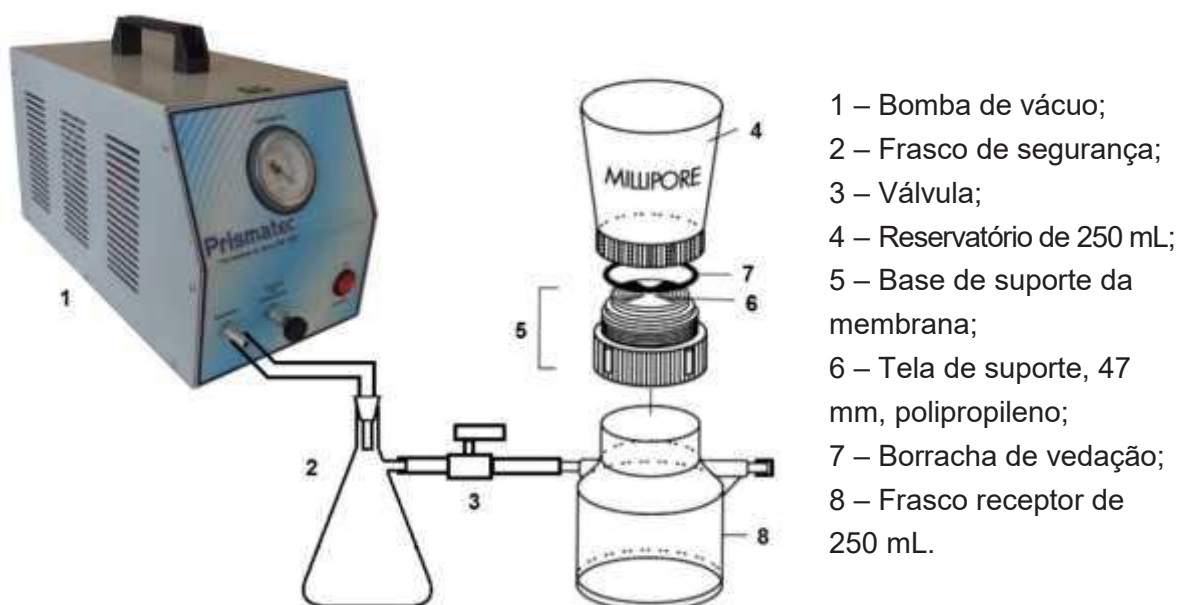


Figura 3: Esquema do aparato de filtração com bomba a vácuo

Fonte: Autoria própria

Para a análise da permeabilidade de água, as membranas foram recortadas no diâmetro de 47 mm. Utilizou-se 100 mL de água purificada (Milli-Q) para cada tipo de membrana e um vácuo de 650 mmHg.

A membrana foi devidamente colocada no módulo de filtração. Em seguida, a bomba de vácuo foi ligada, até que atingisse a pressão desejada, mantendo-se a válvula fechada e foi adicionado o volume de água. A válvula foi aberta e anotou-se o tempo (s) em que o volume de água levou para atravessar a membrana.

O procedimento foi realizado em duplicata. O fluxo de água através das membranas foi calculado pela Equação 2.

$$J = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} \quad (2)$$

Onde, J= fluxo de água (mL.cm⁻².s⁻¹); Q= volume de permeado (mL); A= área da membrana (cm²); ΔT= tempo de permeação (s).

3.3.5 Rejeição de PEG

Foram preparadas soluções estoque de 1 % m/v com PEG de pesos moleculares de 300 kDa e 4000 kDa. A partir da solução estoque, foram preparadas diluições a 0,75 %, 0,50 % e 0,25 %. Realizou-se a leitura das soluções diluídas e a estoque da PEG através do índice de refração, usando um refratômetro de bancada (Digit, Abbe). A rejeição (%) de PEG foi calculada pela Equação 3.

$$\%R = 1 - \left(\frac{C_p}{C_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde, Cp (mg/L) e Ci (mg/L) são a concentração no permeado e da solução inicial, respectivamente. Testes de filtração foram realizados com as diferentes membranas sob vácuo de 650 mmHg para as diferentes soluções de PEG. O permeado foi coletado e realizou-se a leitura no índice de refração. A concentração da solução permeada de PEG foi calculada a partir de uma curva de calibração das soluções utilizadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PRIMEIRA ETAPA

Os resultados dos ensaios preliminares (primeira etapa) de produção de membranas estão dispostos na Tabela 7. Nesta etapa, foi avaliado de forma qualitativa qual o solvente (PRD e DMF) que melhor solubilizou o polímero (PS), a melhor proporção polímero/solvente para o espalhamento e o fluxo de água nas membranas.

Tabela 7: Resultados da primeira etapa de produção de membranas.

Membranas	Parâmetros		
	Dissolução do polímero	Espalhamento	Fluxo de água
MPS20PRD80	Boa	Bom	Não permeou
MPS15PRD85	Boa	Regular	Não permeou
MPS10PRD90	Boa	Regular	Não permeou
MPS20DMF80	Boa	Bom	Não permeou
MPS15DMF85	Boa	Ruim	Não permeou
MPS10DMF90	Boa	Ruim	Não permeou

Para as membranas preparadas utilizando o DMF, os resultados demonstram (Tabela 7) que este solvente apresentou-se eficiente na dissolução do polímero. A membrana com maior concentração de polímero (MPS20DMF80) foi a que apresentou melhor característica de espalhamento devido, provavelmente ao aumento da viscosidade da solução polimérica. Apenas para a MPS10DMF90 não houve formação de uma membrana íntegra, devido ao fato da evaporação do solvente ser muito rápida e da baixa concentração de PS (10%).

As soluções poliméricas preparadas com o solvente PRD, em comparação com as preparadas com DMF, apresentaram-se mais viscosas em todas as diferentes concentrações de polímero. Não houve dificuldade no espalhamento para nenhuma dessas membranas, devido principalmente à evaporação do solvente PRD ser mais lenta do que o solvente DMF. Em virtude da baixa concentração de polímero empregada na produção da membrana MPS10PRD90, esta também se rompeu durante a técnica de inversão de fases. A membrana que apresentou a melhor dissolução do polímero e espalhamento foi a MPS20PRD80.

Foram realizados testes de fluxo de água no módulo de filtração, para todas as membranas preparadas com os diferentes tipos de solvente, contudo, não houve permeação para nenhuma delas quando aplicado vácuo de 650 mmHg.

Para a segunda etapa de produção de membrana, foram escolhidos o solvente PRD e a concentração de polímero de 20%.

4.2 SEGUNDA ETAPA

Os resultados dos preparos da segunda etapa para a produção de membranas estão apresentados na Tabela 8. Nesta fase, avaliou-se a adição do PEG300 na composição das membranas e a espessura de espalhamento da solução, usando fios de náilon de 0,23 mm e 0,47 mm.

Tabela 8: Resultados da segunda etapa para as diferentes membranas produzidas.

Membranas	Parâmetros		
	Dissolução do polímero	Espalhamento	Fluxo de água
MPS20PRD60PEG20E23	Boa	Bom	Permeou
MPS20PRD60PEG20E47	Boa	Regular	Permeou
MPS20PRD70PEG10E23	Boa	Regular	Permeou
MPS20PRD70PEG10E47	Boa	Bom	Permeou

Os resultados na Tabela 8, mostram que a utilização de 60 % e 70 % de solvente na composição das membranas apresentaram uma boa dissolução do polímero PS e não houve dificuldade no espalhamento das soluções poliméricas.

Em relação ao teste de fluxo de água, todas as membranas apresentaram permeação de água. Este fato pode ser atribuído à utilização do PEG300 na composição das membranas, o qual contribuiu para a formação de poros das mesmas.

Na Figura 4 são apresentadas as imagens da seção transversal das membranas produzidas.

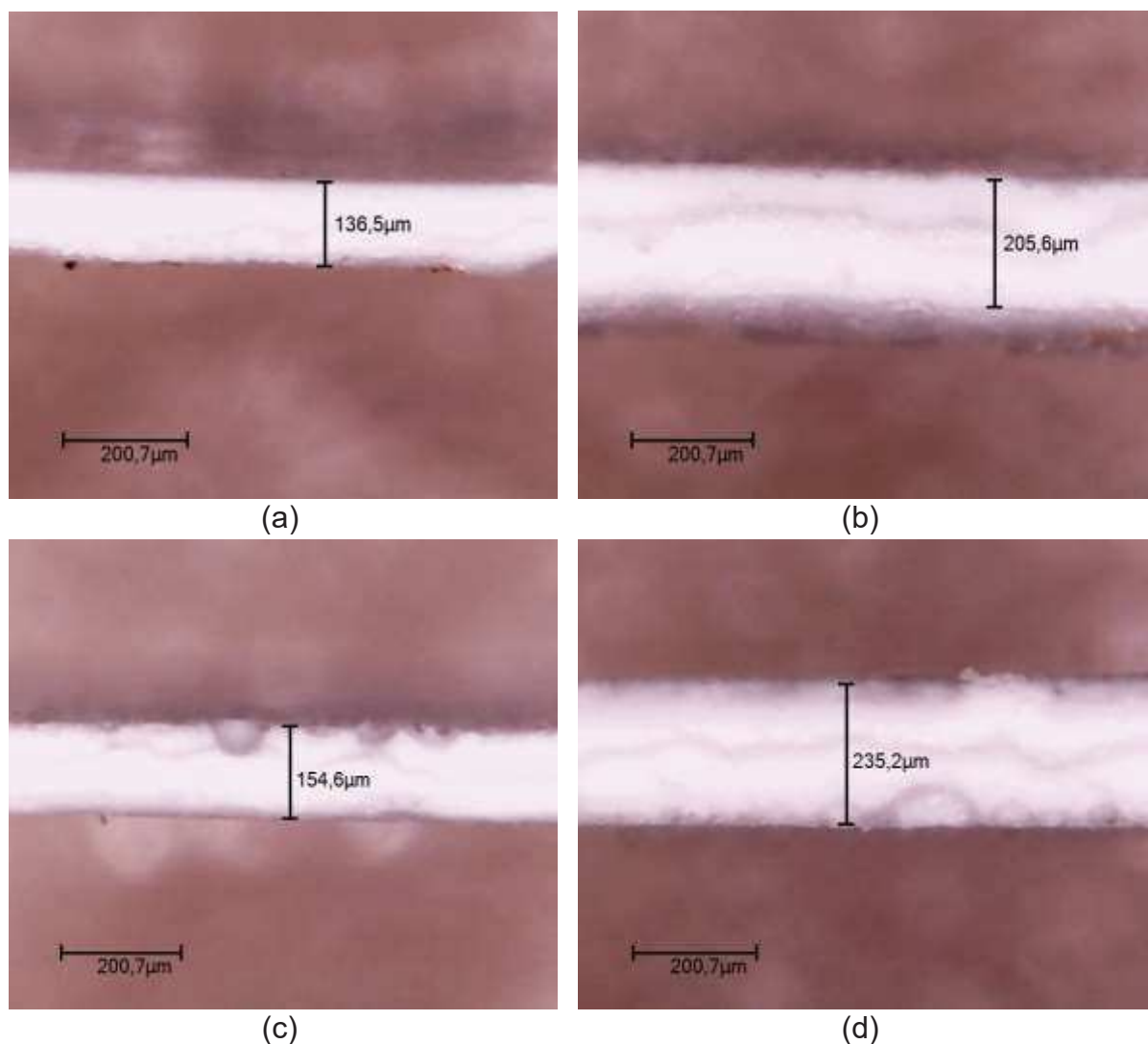


Figura 4: Características visuais das membranas da seção transversal (a) MPS20PRD60PEG20E23; (b) MPS20PRD60PEG20E47; (c) MPS20PRD60PEG10E23; (d) MPS20PRD60PEG10E47

Fonte: Autoria própria

O espalhamento da solução utilizando a linha de náilon de 0,47 mm resultou em membranas com espessura de 0,22 mm, em média, e as membranas preparadas com linha de 0,23 mm, apresentaram uma espessura de 0,14 mm. Os resultados para as análises de espessura corroboram com a literatura, em que Almeida *et al.* (2016) estudaram a produção de membranas poliméricas usando linha de náilon de 0,35 mm produzindo membranas com espessura de 0,19 mm, em média.

As membranas preparadas com linha de 0,23 mm se apresentaram muito quebradiças e de difícil manuseio, quando comparadas as membranas preparadas com linha de 0,47 mm.

López *et al.* (2008) produziu membranas de poliestireno com a adição de diferentes pesos moleculares de PEG na composição das membranas, e seus resultados demonstraram que quanto maior a concentração e o peso molecular do PEG, maior a formação de poros.

A membrana que apresentou os melhores resultados no presente estudo para os parâmetros analisados foi a preparada com linha de 0,47 mm e a que possuía a maior porcentagem de PEG em sua composição, ou seja, a MPS20PRD60PEG20E47. Esta formulação foi escolhida para a produção de membranas com adição de carvão ativado.

4.3 MEMBRANAS PREPARADAS COM ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Nesta etapa, avaliou-se a adição de carvão ativado na composição das membranas. Análises de TGA e DTG foram realizadas para as membranas produzidas conforme Tabela 6, são apresentadas na Figura 5.

Na Figura 5, pode se observar que do início até 100 °C a perda de massa é devido a perda de água das amostras, de 400 °C e 450 °C, há a decomposição das cadeias poliméricas, sendo que em torno de 428 °C houve a maior perda. As perdas de massa foram de 34 %, 30 % e 31% para as membranas com 0 %, 1 % e 2 % de CA, respectivamente.

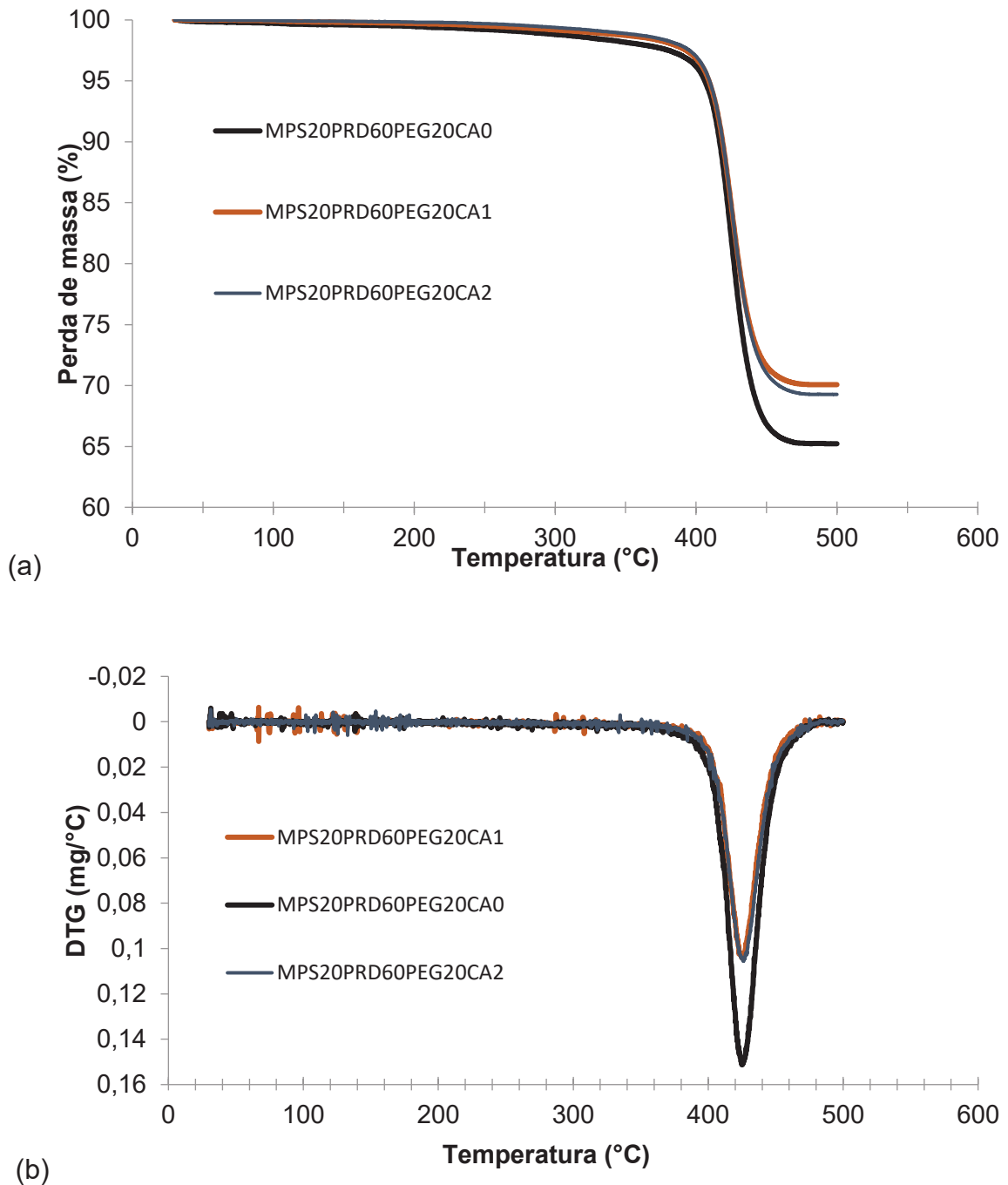


Figura 5: Análises térmicas das membranas de PS e CA: (a) análise termogravimétrica (TGA); e calorimetria de varredura inicial (DTG).

Fonte: Autoria própria

Meireles (2007) estudou a produção de membranas a partir de poliestireno, e os resultados para a curva de perda de massa ocorreu entre 370 °C e 480 °C. Botelho (2006) apresentou resultados para a curva de perda de massa do

poliestireno entre 390 °C e 450 °C. Resultados estes que corroboram com os obtidos no presente estudo.

Com a adição de carvão ativado na composição das membranas, houve uma perda de massa menor quando comparado com a membrana sem carvão, tal comportamento se deve ao fato do carvão não perder massa, pois, provém de um processo de pirólise, e quando adicionado na composição, o mesmo diminuiu a perda de massa da membrana.

Gonçalves (2015) preparou e caracterizou membranas de polidimetilsiloxano com carvão ativado. Os resultados das análises térmicas, demonstraram que a membrana com carvão ativado apresentou uma perda de massa ligeiramente menor do que a membrana somente com o polímero, como também observado neste estudo.

As imagens das membranas preparadas com diferentes dosagens de CA espalhadas nas placas de vidro e das membranas recortadas no diâmetro de 47 mm estão representadas na Figura 6. Foi possível observar, após o espalhamento da solução polimérica, pontos com boa homogeneidade em todas as membranas. Além disso, pode se observar uma ligeira variação na cor das membranas de acordo com o maior teor de carvão ativado incorporado a solução polimérica.

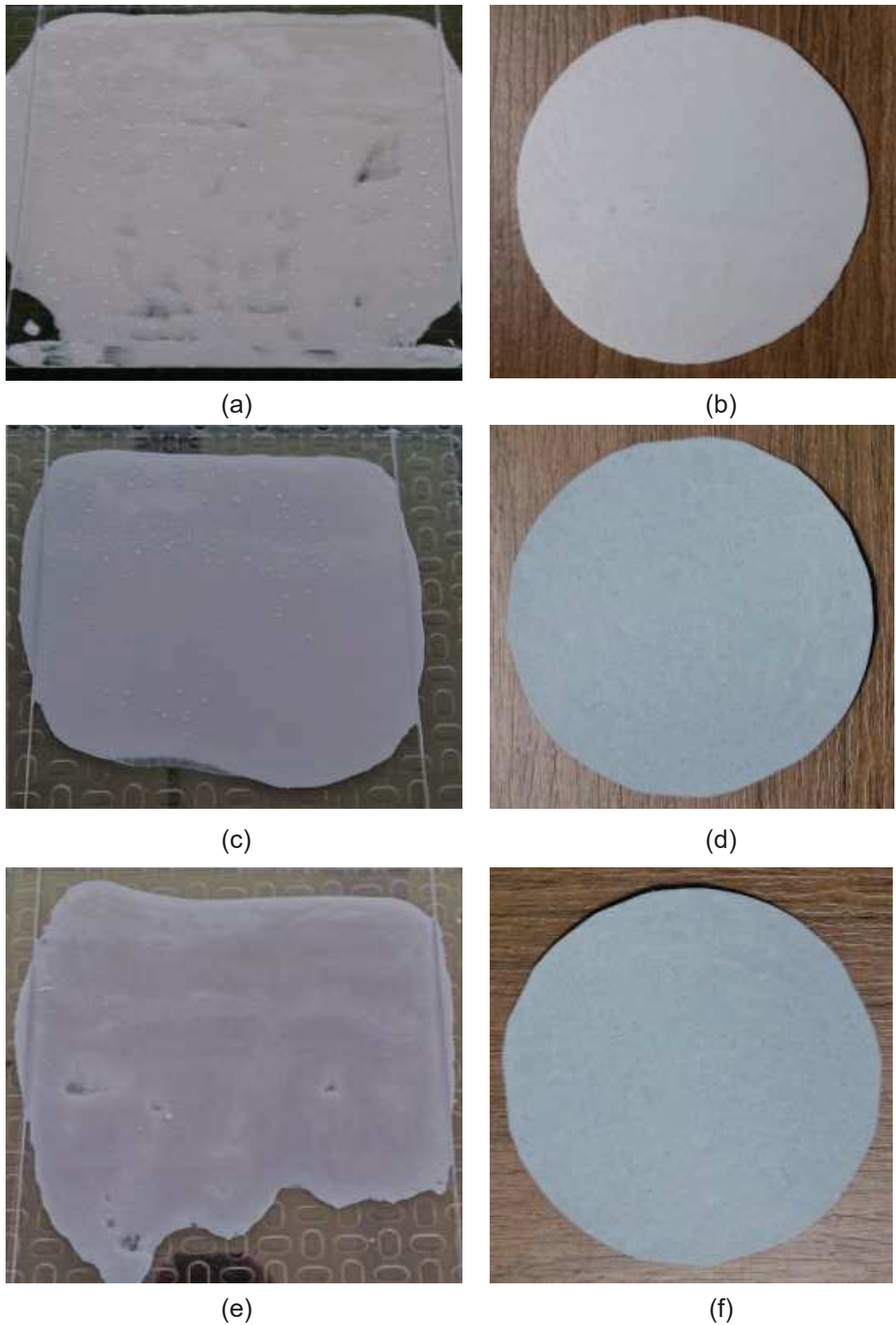


Figura 6: Características visuais das membranas na superfície de vidro e recortadas com o diâmetro de 47 mm: (a) e (b) MPS20PRD60PEG20CA0; (c) e (d) MPS20PRD60PEG20CA1; (e) e (f) MPS20PRD60PEG20CA2.

Fonte: Autoria própria

As características visuais da seção transversal e vista superior das membranas ampliadas estão apresentadas na Figura 7.

Na Figura 7(d), (e) e (f), pode se observar que as superfícies das membranas apresentam-se com características irregulares. Nas membranas com adição de CA, verifica-se que as partículas de CA apresentaram-se dispersas ao longo da superfície.

Em análise a Figura 7(a), (b) e (c), verificou-se que o uso da linha de 0,47 mm para o espalhamento da solução polimérica produziu membranas com uma espessura de 0,28 mm, em média. Se verificou que o carvão ativado se distribuiu não somente na superfície da membrana, mas, em toda a sua massa polimérica, resultando em uma cor mais escura das membranas, conforme o aumento da dosagem de carvão.

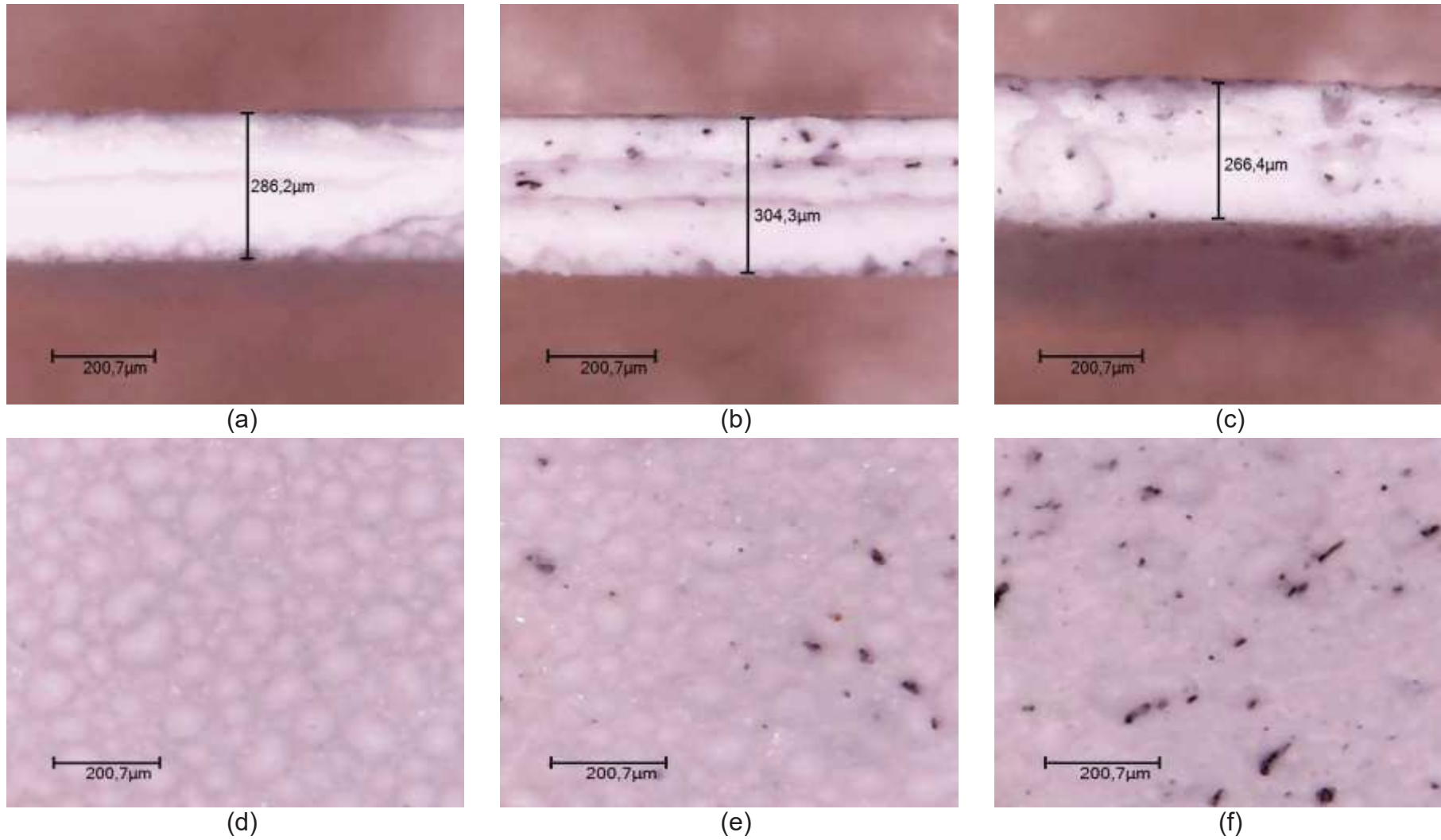


Figura 7: Características visuais das membranas da seção transversal e da parte superior; (a), (b) e (c) Seção transversal, membrana sem adição de carvão, 1% e 2% de carvão, respectivamente. (d), (e) e (f) Parte superior, membrana sem adição de carvão, 1% e 2% de carvão, respectivamente.

Fonte: Autoria própria

Os resultados dos testes de inchamento, fluxo de água, rejeição de PEG300 e rejeição de PEG4000 realizados com as membranas produzidas com diferentes dosagens de CA estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados das membranas preparadas com adição de carvão ativado.

Parâmetros	Membranas		
	MPS20PRD60 PEG20CA0	MPS20PRD60 PEG20CA1	MPS20PRD60 PEG20CA2
Teste de inchamento (%)	10,63±0,0	12,74±6,4	10,99±6,4
Fluxo de água (mL.cm⁻².s⁻¹)	0,92±0,72	1,20±0,4	1,97±0,43
Rejeição PEG 300 (%)	22,7±0,0	31,8±6,4	40,9±6,4
Fluxo de PEG 300 Solução 1% (mL.cm⁻².s⁻¹)	2,98±0,11	3,25±0,16	6,07±0,3
Rejeição PEG 4000 (%)	16,7±11,8	29,2±5,9	54,2±5,9
Fluxo de PEG 4000 Solução 1% (mL.cm⁻².s⁻¹)	3,2±0,18	3,65±0,10	7,9±0,63

O inchamento nas membranas foi em média de 11,45%, sendo que para as membranas com carvão ativado houve ligeiramente uma maior absorção de água, contudo, a absorção foi pouca devido principalmente ao caráter hidrofóbico do PS.

O fluxo de água para a membrana sem carvão ativado foi de 0,92 mL.cm⁻².s⁻¹ e as membranas com 1% e 2% de carvão, obtiveram uma permeabilidade de 1,20 mL.cm⁻².s⁻¹ e 1,97 mL.cm⁻².s⁻¹, respectivamente. Pode se observar que o aumento de teor de carvão ativado na composição das membranas, proporcionou um fluxo maior tendo em vista que o mesmo corroborou para a formação de poros nas membranas.

As membranas com a adição de carvão ativado apresentaram maiores fluxo e rejeição de PEG300 e PEG4000, quando comparadas com a membrana somente com

polímero. Isso ocorreu, pois, o carvão ativado auxiliou na formação de poros e por ter grande capacidade de adsorção.

Percebe-se que há um aumento da rejeição e do fluxo de PEG300 e PEG4000 de acordo com maior teor de CA.

Os resultados apresentados neste trabalho encorajam para o estudo visando melhorar as propriedades mecânicas e de permeação das membranas com o uso de diferentes aditivos ou blendas poliméricas.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, utilizou-se poliestireno proveniente de copos plásticos para a produção de membranas usando-se a técnica de inversão de fases.

Dos solventes utilizados, o PRD apresentou-se mais adequado do que o DMF para a preparação da solução polimérica de espalhamento.

A adição de PEG300 como aditivo na composição das membranas propiciou o desenvolvimento de poros nas membranas sendo que a melhor concentração foi igual a 20% da massa total da solução polimérica.

A mistura de carvão ativado na solução polimérica, melhorou as propriedades das membranas em relação ao fluxo de água e retenção de PEG 300 e PEG 4000.

Assim, o reuso do poliestireno provenientes de copos plásticos para a fabricação de membranas poliméricas apresenta-se como uma alternativa promissora para diminuir os impactos ambientais causados por esse polímero, além de contribuir para a produção de membranas de baixo custo para aplicações diversas nos processos industriais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, P. H. S. **Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições idênticas.** Artigo. Engevista, pág. 152 e 153, 2016.

ANADAO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas.** São Paulo: Ed. Artliber, pág.3 – 13, 2010.

BECKER, C. M. **Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas.** Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pág. 7–10, 2007.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno.** Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, pág. 55-57, 2006.

CARVALHO, R. B., BORGES, C.P., NOBREGA R. **Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para processos de nanofiltração e osmos inversa.** Programa de Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, pág. 1-2, 2001.

CELSO, F. **Obtenção, funcionalização e caracterização de íons compostas de poliuretano e poliestireno.** Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pág.27–33, 2003.

ENGEL, A. B. **Síntese e caracterização de membranas compostas de triacetato de celulose através da técnica de electrospinning.** Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pág. 2–5, 2011.

GONÇALVES, B. J. A. **Preparo e caracterização de membranas de matriz mista de PDMS com carvão ativado para separação de soluções aquosas de acetona, 1-butanol e etanol por evaporação.** Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, pág. 40-93, 2015.

HABERT, A. C., BORGES, C.P., NOBREGA, R. **Processo de separação por membranas.** Rio de Janeiro: Ed. e-papers, pág. 9–23, 2006.

HSU, L. Y., TENG, H. **Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal.** Department of Chemical Engineering, Taiwan, pág.165, 2000.

JACQUES, F. B. **Mercado brasileiro de poliestireno com ênfase no setor de eletrodomésticos.** Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pág. 12–20, 2010.

LOPEZ, L. Z. F., OLMOS, R. R., HERNANDEZ, E. R., LIN, S. W., GOMEZ, H. E., **Synthesis and characterization of asymmetric ultrafiltration membrane made with recycled polystyrene foam and different additives**. Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana, pág. 1-3, 2008.

MEIRELES, C. B. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados**. Dissertação. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, pág.7-25, 2007.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo**. Dissertação (mestrado). Santa Cruz do Sul: Universidade de Santa Cruz do Sul, 2012.

PAOLI, M. A., SPINACÉ, M. A. S. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova v.28, pág. 1, 2005.

POLETTI, P. **Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases**. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, pág.4–15, 2010.

SANTOS, T. **Preparação e caracterização de membranas compósitas polisulfona/material celulósico como barreira seletiva**. Dissertação (mestrado). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, pág. 25, 55-61, 2011.

ZHOU, J., HAO, S., GAO, L., ZHANG, Y. **Study on adsorption performance of coal based activated carbon to radioactive iodine and stable iodine**. Annals of Nuclear Energy, n.72, p. 237–241, 2014.