

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
PARA SISTEMAS DE REMEDIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS
PESADOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

João César Bosquetti*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA

Orientador: Prof. Dr. Caio Márcio Paranhos

*** Vínculo Empregatício (Universidade Federal de São Carlos)**

**São Carlos – SP
2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

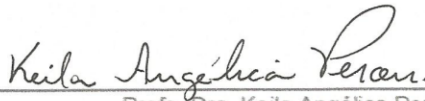
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Cesar Bosquetti, realizada em 30/07/2019:



Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva
UFSCar



Profa. Dra. Ana Marta Ribeiro Machado
UFSCar



Profa. Dra. Keila Angélica Peron
IFSP - Sertãozinho

Dedicatória

Ao meu pai (*in memoriam*) que me deixou grande exemplo de esforço e dedicação; também à minha mãe pelo apoio e amor incondicional que me deu durante todos os momentos de minha vida.

À minha família, pelo suporte e inspiração; também ao José Carlos Xavier da Silva (Zé Protz) – (*in memoriam*), por todo apoio, confiança e incentivo que me tem dado.

Dedico este trabalho.

Agradecimentos

À Deus, por me guiar e me proteger todos os dias, me proporcionando a vitória de concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais que sempre estiveram comigo, e por várias vezes me deram palavras de incentivo para prosseguir na minha jornada.

À minha irmã Ana, e em especial minha irmã Vera e esposo José Protz pelo incentivo e dedicação.

Ao Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva, pela orientação, pela aprendizagem e pela amizade.

À Prof. Dr^a. Rose Maria Carlos e a Prof. Dr^a. Sandra Andea Cruz por terem me ajudado todos os momentos em que precisei. Pela orientação e pela amizade.

Às minhas amigas que carrego por toda a vida, Fernanda de Oliveira Magalhães, Kátia Ignoe (Neuza), Estela de Kátia Lopes e Mirian dos Santos Lima.

À todos amigos de Laboratório de Polímeros que tenho hoje como parceiros de vida, tanto profissional como pessoal, Priscila, Maysa, Rayane, Diane, Nayara, Isabelly, Jéssica, Vanessa, José Arnaldo e Robert; em especial a Lilian Fiorini e a Lilian Cruz que tanto me ajudaram neste caminho para uma nova conquista na minha vida.

Ao meu colega de trabalho e bolsista que tem me acompanhado na organização do laboratório de ensino, o qual sou responsável Matheus Henrique de Oliveira.

Ao meu amigo e companheiro de todos os momentos Everson Augusto Marques, pela amizade, apoio, passeios de fim de semana e almoços de domingo.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem julgar essa dissertação.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química pela oportunidade de aprendizado e crescimento profissional.

À todos que contribuíram de alguma forma para a realização e conclusão deste trabalho, meu muito obrigado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Concentração – Limite máximo no extrato em ensaio de lixiviação (NBR 10004, 2004).	4
TABELA 1.2 – Concentração – Quantidades máximas para padrões de qualidade da água (CONAMA, 2005).	7
TABELA 3.1 - Características mais relevantes dos processos de separação por membranas. (ARAÚJO, 2011 apud ANADÃO, 2010).	16
TABELA 3.2 - Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD (COUTINHO, 2003).	29
TABELA 4.1 - Relação de cada tipo de membrana imersa em soluções aquosas de $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ e $Hg(NO_3)_2$, com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.....	41
TABELA 6.1 - Ângulos de Contato referente aos aspectos de Molhabilidade Superficial de cada amostra de membrana e blendas sintetizadas.	46
TABELA 6.2 - Regiões de vibração, deformação e estiramento no infravermelho correspondentes a constituintes das membranas analisadas.....	49
TABELA 6.3 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das membranas de PEAD e PE-g-AM puros e carregados.....	53
TABELA 6.4 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas carregadas nas regiões opacas.....	54
TABELA 6.5 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas carregadas nas regiões transparentes.....	54
TABELA 6.6 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas não-carregadas da região opaca.	55
TABELA 6.7 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas não-carregadas da região transparente.	55
TABELA 6.8 - Valores de Pontos de Fusão Cristalina e de Entalpias de Fusão em regiões distintas de cada membrana.....	56
TABELA 6.9 - Valores da Média dos Pontos de Fusão Cristalina, da Média dos Valores de Entalpias de Fusão e Valores do Grau de Cristalização calculado para cada membrana.....	57
TABELA 6.10 -Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa das membranas analisadas.	60
TABELA 6.11 - Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa das blendas não carregadas analisadas.....	61
TABELA 6.12 - Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa das blendas carregadas com Al analisadas.	62
TABELA 6.13 - Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa de todas as membranas e blendas sintetizadas.....	62

Lista de Figura

FIGURA 1.1 - Exemplo de algumas características de reutilização da água (TUNDISI, 2003).	9
FIGURA 3.1 - Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana. (Fonte: (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS, 2016).....	12
FIGURA 3.2 - Correntes do processo. (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS, 2016 - Adaptado).	14
FIGURA 3.3 - Representação da polimerização resultando no polímero de polietileno, bem como de sua estrutura química (ARAÚJO, 2010 apud FELDMAN, 1996).	23
FIGURA 3.4 - Morfologia de um polímero semicristalino (TORRES, 2007).....	24
FIGURA 3.5 - Representação de uma estrutura detalhada de uma esferulite (CALLISTER, 2000). Esta imagem é uma cortesia de John C. Coburn, Dielectric Relaxation Processes in Poly(ethyleneterephthalate), Dissertation, University of Utah, 1984.).....	25
FIGURA 3.6 - Representações esquemáticas da estrutura do PEAD (COUTINHO, 2003).....	27
FIGURA 3.7 - Representação genérica da reação de funcionalização do polietileno - Adaptado (ARAÚJO, 2010 apud ROSA, 2008).	32
FIGURA 3.8 - Modelo da estrutura do complexo formado pelo fosfato de alumínio com seus sítios ácidos e básicos. (ARAÚJO, 2010 - Adaptado).....	33
FIGURA 4.1 - Esquema de preparação das membranas e das blendas com proporção de 1, 3, 5 e 10% de PE-g-AM em sua constituição (autoria própria).....	36
FIGURA 4.2 - Esquema de modificação das membranas e das blendas com aluminato de sódio e fosfato de alumínio. (autoria própria).	39
FIGURA 4.3 – Precipitação e secagem do material polimérico incorporado com Al para a produção das membranas e blendas poliméricas. (autoria própria).	39
FIGURA 6.1 - Aspectos físicos das Membranas e blendas sintetizadas para o tratamento de soluções aquosas contaminadas com Pb, Hg e Cd. a) PEAD puro; b) PE-g-AM puro; c) Blenda polimérica contendo 1% de PE-g-AM; d) Blenda polimérica contendo 3% de PE-g-AM; e) Blenda polimérica contendo 5% de PE-g-AM; f) Blenda polimérica contendo 10% de PE-g-AM; g) PEAD incorporada com $AlPO_4$; h) PE-g-AM incorporada com $AlPO_4$; i) Blenda polimérica contendo 1% de PE-g-AM incorporada com $AlPO_4$; j) Blenda polimérica contendo 3% de PE-g-AM incorporada com $AlPO_4$; k) Blenda polimérica contendo 5% de PE-g-AM incorporada com $AlPO_4$ e l) Blenda polimérica contendo 10% de PE-g-AM incorporada com $AlPO_4$. (autoria própria)	44
FIGURA 6.2 - Comportamento da Molhabilidade Superficial das membranas e blendas obtidas.	47
FIGURA 6.3 - Espectro de Infravermelho comparando as bandas obtidas entre as membranas puras e carregadas analisadas.	48
FIGURA 6.4 - Espectro de Infravermelho comparando as bandas obtidas entre as blendas não-carregadas analisadas.	50
FIGURA 6.5 - Espectro de Infravermelho comparando as bandas obtidas entre as blendas carregadas analisadas em suas fases opacas e transparentes.	50
FIGURA 6.6 - Difratoograma de Raio-X comparando as quatro membranas sintetizadas, carregadas e não carregadas.....	52
FIGURA 6.7 - Difratoograma comparando as quatro blendas sintetizadas carregadas nas regiões opacas e transparentes.....	53
FIGURA 6.8 - Difratoograma comparando as quatro blendas sintetizadas não carregadas.	55

FIGURA 6.9 - Curva Termogravimétrica e Curva Termogravimétrica Diferencial das membranas PEAD Puro, PE-g-AM Puro, PEAD Carregado e PE-g-AM Carregado, respectivamente.....	59
FIGURA 6.10 - Curva Termogravimétrica e Curva Termogravimétrica Diferencial das blendas 1%, 3%, 5% e 10%, respectivamente, de PE-g-AM em sua constituição.	60
FIGURA 6.11 - Curva Termogravimétrica e Curva Termogravimétrica Diferencial das blendas 1%, 3%, 5% e 10%, respectivamente, de PE-g-AM em sua constituição, carregadas com Al.	61
FIGURA 6.12 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies de: a) PEAD Puro e b) PE-g-AM Puro.	64
FIGURA 6.13 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PEAD Puro.....	64
FIGURA 6.14 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PE-g-AM Puro.....	64
FIGURA 6.15 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies de: a) PEAD Carregado com Al e b) PE-g-AM Carregado com Al.	65
FIGURA 6.16 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PEAD Carregado com Al.	66
FIGURA 6.17 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PE-g-AM Carregado com Al.....	66
FIGURA 6.18 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de: a) Blenda 1%, b) Blenda 3%, c) Blenda 5% e d) Blenda 10%.	67
FIGURA 6.19 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 1%.	67
FIGURA 6.20 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 3%.	68
FIGURA 6.21 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 5%.	68
FIGURA 6.22 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 10%.	68
FIGURA 6.23 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de: a) Blenda 1%, b) Blenda 3%, c) Blenda 5% e d) Blenda 10%.	69
FIGURA 6.24 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 1%.	70
FIGURA 6.25 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 3%.	70
FIGURA 6.26 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 5%.	70
FIGURA 6.27 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 10%.	71
FIGURA 6.28 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD Puro imersas em soluções contendo os metais Pb.	72
FIGURA 6.29 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD Puro imersas em soluções contendo os metais Cd.....	72
FIGURA 6.30 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD Puro imersas em soluções contendo os metais Hg.....	72
FIGURA 6.31 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM Puro imersas em soluções contendo os metais Pb.	73
FIGURA 6.32 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM Puro imersas em soluções contendo os metais Cd.....	73
FIGURA 6.33 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM Puro imersas em soluções contendo os metais Hg.....	74
FIGURA 6.34 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.	75

FIGURA 6.35 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.....	75
FIGURA 6.36 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.....	75
FIGURA 6.37 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.	76
FIGURA 6.38 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.....	76
FIGURA 6.39 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.....	76
FIGURA 6.40 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.....	78
FIGURA 6.41 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.	78
FIGURA 6.42 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.	78
FIGURA 6.43 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.....	79
FIGURA 6.44 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.	79
FIGURA 6.45 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.	79
FIGURA 6.46 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.....	80
FIGURA 6.47 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.	80
FIGURA 6.48 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.	80
FIGURA 6.49 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.	81
FIGURA 6.50 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.	81
FIGURA 6.51 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.....	81
FIGURA 6.52 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.....	82
FIGURA 6.53 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.	83
FIGURA 6.54 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.	83
FIGURA 6.55 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.....	84
FIGURA 6.56 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.	84
FIGURA 6.57 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.	85
FIGURA 6.58 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.....	85
FIGURA 6.59 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.	86

FIGURA 6.60 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.	86
FIGURA 6.61 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.....	87
FIGURA 6.62 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.	87
FIGURA 6.63 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.	88
FIGURA 6.64 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PEAD Puro para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	89
FIGURA 6.65 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PEAD carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	91
FIGURA 6.66 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PE-g-AM Puro para a adsorção de a) Cd e b) Pb.	92
FIGURA 6.67 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	93
FIGURA 6.68 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 1% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	94
FIGURA 6.69 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 3% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	95
FIGURA 6.70 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 5% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	96
FIGURA 6.71 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 10% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	97
FIGURA 6.72 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 1% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	98
FIGURA 6.73 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 3% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	99
FIGURA 6.74 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 5% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	100
FIGURA 6.75 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 10% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.....	101

Resumo

O planeta Terra está inundado por cerca de 1,4 bilhão de km³ de água, ou seja, quase 71% de sua superfície é coberto por água. No entanto somente perto de 0,77% de todo esse volume está acessível em forma de água doce, contido em rios, lagos, águas subterrâneas e na atmosfera. Entretanto desse pequeno montante, cerca de 12,8% vêm sendo contaminadas ou mal utilizadas pelo homem. Essa contaminação geralmente ocasionada por percolação, seja de carga pontual ou difusa, como acidentes em tanques de reservas, descarga de fossas negras, uso indevido de fertilizantes e resíduos sanitários, bem como acúmulo de resíduos nas margens de rios, tem crescido cada vez mais nos últimos anos. A contaminação da água por metais pesados, talvez seja a mais preocupante das contaminações, uma vez, estes são altamente tóxicos, acumulativos e de difícil tratamento. Neste sentido, considerando a quantidade de resíduos gerados no Laboratório de Ensino de Química Inorgânica, contaminados com metais pesados de alta toxicidade, foi pensado em uma maneira de reduzir a quantidade de íons de alguns metais, em especial do chumbo (Pb), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg), empregando membranas poliméricas de baixo custo e de fácil obtenção para minimizar a quantidade de resíduos encaminhados ao Departamento de Gestão de Resíduos (DeGR) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. O intuito é reduzir ao máximo estes íons presentes nas soluções, trazendo a possibilidade e reutilizar a água anteriormente contaminada ou poder descartá-la no esgoto doméstico comum, dependendo da eficácia gerada pelo rendimento de adsorção destas membranas em retirar estes íons inconvenientes da solução aquosa de descarte. Basicamente, essas membranas são baseadas em polietileno de alta densidade (PEAD) modificadas com polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-AM), carregadas com aluminato de sódio e incorporada com fosfato de alumínio (AlPO₄). Foram sintetizadas membranas cujas proporções destes materiais foram variadas com o objetivo de verificar qual delas dariam o melhor rendimento. Neste aspecto, foi observado que todas as membranas e blendas sintetizadas apresentaram heterogeneidade em sua constituição, resultando assim em regiões com maior e menor rendimento na mesma membrana. No entanto, as blendas carregadas e incorporadas com aluminofosfatos tiveram ligeiramente uma maior eficiência na adsorção frente aos íons dispersos na solução.

Abstract

The planet Earth is flooded with about 1.4 billion km³ of water, meaning that almost 71% of its surface is covered by water. However, only about 0.77% of this volume is accessible in the form of fresh water presented in rivers, lakes, groundwater and the atmosphere. Meanwhile of this small amount, about 12.8% have been contaminated or poorly used by man. This contamination is usually caused by percolation, whether of spot or diffuse, such as accidents in reservoir tanks, discharge of sewage sludge, improper use of fertilizers and sanitary waste, as well as accumulation of waste on riverbanks, has been increasing in last years. Contamination of water by heavy metals is perhaps the most worrying of contaminations, since they are highly toxic, cumulative and difficult to mitigate. In this sense, considering the amount of residues generated in the Laboratory of Teaching of Inorganic Chemistry, contaminated with heavy metals of high toxicity, it was thought of a way to reduce the amount of ions of some metals, especially lead (Pb), cádmium (Cd) and Mercury (Hg), employing low cost and easy to obtain polymer membranes to minimize the amount of waste sent to the Department of Waste Management (DeGR) of the Federal University of São Carlos - UFSCar. The aim is to minimize these ions present in the solutions, bringing the possibility of reuse of previously contaminated water or to discard it in the common domestic sewage, depending on the efficiency generated by the adsorption yield of these membranes in removing these inconvenient ions from the aqueous solution of discard. Basically, high density polyethylene (HDPE) membranes were modified with polyethylene with maleic anhydride (PE-g-AM), loaded with sodium aluminate and incorporated with aluminum phosphate (AlPO₄). Membranes were synthesized whose proportions of these materials were varied with the purpose of verifying which of them would give the best yield. In this aspect, it was observed that all the membranes and blends synthesized showed heterogeneity in their constitution, resulting in regions with higher and lower yield in the same membrane. However, the blends loaded and incorporated with aluminum phosphates had a slightly higher adsorption efficiency compared to ions dispersed in the solution.

Sumário

1 - Introdução	1
1.1 - Distribuição, contaminação e reutilização da água	1
2 - Objetivos	11
2.1 - Objetivos gerais	11
2.2 - Objetivos específicos	11
3 - Estado da arte	12
3.1 - Definição e classificação de membranas	12
3.2 - Sorção	18
3.2.1 - Adsorção	19
3.2.2 - Absorção	22
3.3 - Polietileno (PE).....	23
3.3.1 - Polietileno de alta densidade (PEAD)	26
3.4 - Modificação do Polietileno (PE)	30
3.4.1 - Membranas do Polietileno (PE) graftizadas com anidrido maleico carregadas com aluminofosfatos.....	32
4 – Metodologia	35
4.1 - Preparação das membranas e das blendas poliméricas.....	35
4.2 - Síntese do Aluminato de Sódio	37
4.3 - Síntese do Fosfato de Alumínio (AlPO ₄)	37
4.4 - Modificação química das blendas.....	38
4.5 - Exposição das membranas nas soluções aquosas de resíduos.....	40
Foi verificado o valor do pH de cada uma das soluções indicadas na Tabela 4.1, antes e após cada membrana ser imersa em sua respectiva solução. Todas as soluções permaneceram com o pH variando entre 6,0 e 7,0. Entretanto, as soluções de Pb e Cd, apresentaram pH mais próximos de 7,0, comparadas com as soluções contendo Hg.	41
5 - Materiais e Métodos.....	42
6 - Resultados e Discussões	44
6.1 - Molhabilidade Superficial	44
6.2 - Espectroscopia na região do infravermelho	47

6.3 - Difração de Raio X (DRX)	51
6.4 - Calorimetria de Varredura Exploratória (DSC)	56
6.5 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	58
6.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de raio X (MEV- EDX).....	63
6.7 – Espectroscopia de Emissão com Plasma Induzido por Laser (LIBS)	89
7 – Conclusão	102
8 - Referências bibliográficas	104

1 - Introdução

1.1 - Distribuição, contaminação e reutilização da água

A água é um bem e recurso necessário para a sobrevivência de todos os seres vivos da Terra. Qualquer forma de vida é dependente da água para a sua sobrevivência e para seu desenvolvimento.

O planeta está inundado de água, um volume de aproximadamente 1,4 bilhão de km³ cobre cerca de 71% de sua superfície. No entanto, cerca de 97,5% dessa substância está presente nos oceanos e mares, na forma de água salgada, isto é, imprópria para o consumo humano. Dos 2,5% restante, que perfazem o total de água doce existente, 2/3 estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Apenas cerca de 0,77% de toda água está disponível para o consumo, sendo encontrada na forma de rios, lagos, água subterrânea, incluindo ainda a água presente no solo e atmosfera (GRASSI, 2001).

Dessa pequena porcentagem, cerca de 12,8% estão poluídas ou sendo utilizadas de maneiras inadequadas por indústrias e pessoas mal instruídas, ao ano. A diversificação dos usos múltiplos, o despejo de resíduos líquidos e sólidos em rios, lagos e represas e a destruição das áreas alagadas e das matas de galeria têm produzido contínua e sistemática deterioração e perdas extremamente elevadas em quantidade e qualidade da água. (TUNDISI, 2003). A veemência desses efeitos resultantes da introdução de contaminantes no meio aquático depende da natureza do poluente inserido. Os poluentes orgânicos biodegradáveis e recalcitrantes ou refratários, nutrientes (fósforo e nitrogênio), organismos patogênicos e íons metálicos usualmente são inseridos no corpo hídrico de maneira pontual ou difusa. Cargas pontuais são lançamentos de dejetos individualizados, como no despejo de esgotos sanitários ou de efluentes industriais. Já as cargas difusas, no entanto, não possuem um ponto de lançamento

específico, estas ocorrem em locais não fixos e geralmente atingem mares ou ocorrem ao longo das margens dos rios (BRAGA, 2005).

A contaminação das águas subterrâneas, tanto de forma pontual como difusa, é uma fonte importantíssima de deterioração dos recursos hídricos e das reservas disponíveis. A contaminação inclui percolação por resíduos de aterros sanitários, percolação a partir de lagoas de estabilização, perdas por derrames, acidentes em tanques de reservas de combustíveis e descarga a partir de fossas negras. O uso de fertilizantes na irrigação (inclusive o restilo de cana-de-açúcar) pode contaminar, por percolação, os aquíferos. Tanques que reservam resíduos industriais, alguns tóxicos, também podem ser causa de contaminação desses recursos. Outra fonte são tanques para reservas de resíduos de animais (fezes) ou para reservas de ração; além disso algumas disposições inadequadas de resíduos industriais também podem ser fontes importantes de deterioração das reservas de águas subterrâneas.

Metais pesados são um dos mais terríveis contaminantes da água e do solo. Frequentemente, estes são despejados no meio ambiente por vários tipos de indústrias, como químicas, siderúrgicas, refinarias de petróleo, galvanoplastia, papel e celulose, mineração, couros, eletrônicas entre outras. Devido a sua alta toxicidade e tendência de acúmulo em organismos vivos, a remoção desses metais de efluentes é muito crítica. Em termos gerais, metais pesados são definidos como todo metal pertencente ao grupo que possui densidade atômica maior ou igual a $4,0 \text{ g/cm}^3$, sendo tóxicos ou nocivos a organismos vivos mesmo em baixa concentração. Há poucos anos, cientistas começaram a dar mais atenção à exposição da saúde humana a determinados metais pesados, como mercúrio (Hg), Cádmio (Cd) e chumbo (Pb), que mesmo em doses brandas e sucessivas, podem ocasionar implicações tóxicas irreversíveis hepáticas e principalmente ao Sistema Nervoso Central (SNC). As longas cadeias alimentares pertencentes a sistemas aquáticos, são extremamente sensíveis a esse tipo de contaminação, uma vez que favorecem o aumento na concentração desses contaminantes entre dois níveis

tróficos sucessivos (biomagnificação). A mobilização de metais e outros micropoluentes, através do solo inundado, são mais suscetíveis à contaminação por reservatórios e represas tropicais, sendo estes, os potenciais causadores da produção intensa do metilmercúrio associada à degradação anaeróbica da matéria orgânica. Esse processo de metilação do Hg seja talvez beneficiado principalmente, em função das altas e regulares temperaturas e à intensidade da atividade microbiana em regiões tropicais (TUNDISI, 2010).

Segundo a Norma Brasileira - NBR 10004 - (ABNT, 2004), resíduos sólidos são “resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”. Assim, pela Norma, soluções de descarte contaminadas por metais pesados provindas de atividades industriais ou de pesquisas que são de difícil tratamento ou de isolamento de sistemas aquáticos, são também classificadas como resíduos sólidos. No caso dos metais de Hg, Cd e Pb, estes são de alta periculosidade, com toxicidade aguda e carcinogênicos mesmo em baixas concentrações. Os resíduos perigosos são classificados pelas suas características e codificados com uma letra, seguida de três dígitos. Os códigos D005 a D052 identificam resíduos perigosos em função de sua toxicidade, de acordo com o ensaio de lixiviação realizado, obedecendo as normas da ABNT NBR 10005. Um resíduo é qualificado como tóxico se uma amostra representada por ele, apresentar concentrações superiores aos valores constantes com base no ensaio de lixiviação efetivado (NBR 10004, 2004). A Tabela 1.1 a seguir, mostra o limite máximo no lixiviado em mg.L^{-1} para os metais de Cd, Pb e Hg, respectivamente.

TABELA 1.1 – Concentração – Limite máximo no extrato em ensaio de lixiviação (NBR 10004, 2004).

Parâmetro	Código de Identificação	Limite Máximo no Lixiviado (mg.L⁻¹)
Cádmio	D007	0,5
Chumbo	D008	1,0
Mercúrio	D011	0,1

Para padrões para ensaio de solubilização, o limite máximo no extrato deve ser da ordem de 100 vezes menor que o limite máximo do lixiviado (NBR 10004, 2004).

A preocupante taxa de contaminação e o uso acelerado das fontes de água potável levou a Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015, publicar os efeitos que isto tem ocorrido e que vão trazer para a população. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), que é um órgão da ONU, cerca de um terço da população mundial, isto é, 2,4 bilhões de pessoas, não têm acesso à água potável e há estimativas de que a metade da população ficará sem acesso até o ano de 2030, com pesquisas apontando a demanda por água maior que a oferta em mais de 40%. O setor agrícola, é de longe o maior responsável pelas captações de água, satisfazendo a aproximadamente 70% de toda a captação. O aumento da demanda de água também inclui a indústria e a produção de energia, além da acelerada urbanização e expansão dos sistemas municipais de abastecimentos de água e saneamento (UNESCO, 2017).

Doenças causadas pela baixa qualidade da água consumida, como amebíase, cólera, hepatite A e doenças que provocam diarreias agudas, que atingem principalmente crianças, são responsáveis pela morte de quase 3,5 milhões de pessoas no mundo, de acordo com dados reunidos em 2013 pela UNICEF (Fundo das Nações Unidas para a Infância – *United Nations International Children's Emergency Fund*).

O Relatório das Nações Unidas de Recursos Hídricos de 2017, aponta que dois terços da população mundial vivem em áreas onde enfrentaram escassez de água pelo menos uma vez por ano. E, cerca de 500 milhões de pessoas moram em áreas onde o consumo de água é maior que as fontes hídricas locais (UNESCO, 2017). O principal objetivo desse relatório é identificar o uso de águas residuais e seu potencial como recurso ainda não explorado. Com o aumento da demanda mundial por água, gera conseqüentemente o aumento de águas residuais e a poluição provocada por estas. As águas residuais são, na maioria das vezes, lançadas diretamente no meio ambiente sem tratamento adequado, ocasionando problemas na vida humana, tanto na saúde como na produtividade econômica.

Sendo assim, a ONU alerta que a qualidade da água poderá continuar a se degradar nas próximas décadas, principalmente em países mais pobres em recursos e em áreas secas. Assim, medidas urgentes devem ser tomadas pois a poluição das fontes hídricas nestas regiões afetará de forma prejudicial e direta a saúde humana e o ecossistema do local.

De acordo com a Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente, o Brasil possui aproximadamente 12% das reservas mundiais de água doce, correspondendo a 200 mil microbacias distribuídas em 12 regiões geográficas, de norte a sul do país, sendo a mais conhecida e também a mais extensa do mundo, a bacia Amazônica, que 60% do seu volume está em território brasileiro (PORTAL BRASIL, 2017). Entretanto, essas microbacias são espalhadas de forma desigual. Cordialmente com dados fornecidos pelo Instituto Trata Brasil em 2014, a Região Norte do país possui a maior reserva de água doce com índice de 70% e habita somente 6% da população, já a Região Sudeste tem 40% da população habitada e tem 6% de água doce reservada; a Região Nordeste possui pouco mais de 3% da água doce armazenada e 29% da população. Os 21% restantes de água doce reservada divide-se nas outras Regiões, como Sul e Centro-Oeste do país, que compreende os outros 25% da população. Segundo este Instituto, 83,3% dos brasileiros têm acesso à água potável, mas boa parte da

população, cerca de 34 milhões de pessoas, não tem acesso à rede de abastecimento ou sofrem com a escassez. (TRATA BRASIL, 2018).

No Brasil, somente 42,67% do esgoto é tratado; e dessa parcela, 50,22% é realizado na região Centro-Oeste brasileira, atingindo o maior índice comparado ao Nordeste do país com o pior índice de 32,11% de tratamento de esgoto. Assim, são jogados na natureza, diariamente, em torno de 10 mil m³ de esgoto não tratado, prejudicando a saúde da população e alterando o ecossistema da região (TRATA BRASIL, 2018).

Pela Resolução 357, de 17 de março de 2005, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – dispõe a classificação dos corpos de água e estabelece as condições padrões de uso. No capítulo I, em seu Artigo 2º, é conferido que, “águas doces são àquelas que possuem salinidade igual ou inferior a 0,5%” (Parágrafo I) e “carga poluidora é a quantidade de um determinado poluente transportado ou lançado em um corpo de água receptor, expressa em unidade de massa por tempo” (Parágrafo VII). Ainda neste Artigo, a classe de qualidade da água é definido como o “conjunto de condições e padrões de qualidade necessário ao atendimento dos usos preponderantes, atuais e futuros” (Parágrafo IX), qualidade esta apresentada por um seguimento de corpo de água, em um determinado momento, em termos de usos possíveis com segurança adequada” (Parágrafo XII). O controle de qualidade da água é descrito como o “conjunto de medidas operacionais que visa avaliar a melhoria e a conservação da qualidade da água estabelecida para o corpo de água” (Parágrafo XIV). Assim, para um corpo de água atingir as exigências de qualidade, este deve atender vários critérios de quantidades mínimas de poluentes em sua constituição, principalmente as utilizadas ao abastecimento para o consumo humano. Os padrões de qualidade das águas, determinados nesta Resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe (Capítulo III, Artigo 7º - CONAMA - 357, 2005). Para os metais pesados de cádmio, chumbo e mercúrio, respectivamente, as

quantidades máximas para padrões de qualidade estão indicadas na Tabela 1.2 a seguir.

TABELA 1.2 – Concentração – Quantidades máximas para padrões de qualidade da água (CONAMA, 2005).

Parâmetro	Valor Máximo do Contaminante (mg.L⁻¹)
Cádmio	0,001
Chumbo	0,01
Mercúrio	0,0002

Atualmente a economia e o controle de contaminação de água em processos produtivos tem ganhado bastante atenção em função de seu valor agregado, partindo-se de princípios como consumidor e poluidor pagador, incorporado na legislação brasileira.

Conforme a Lei 6.938/81 da Constituição Federal do Brasil, em seu artigo 3º, inciso III: “poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que, direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente e lancem materiais de energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. Poluidor (inciso IV), a pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, responsável, direta ou indiretamente, por atividade causadora de degradação ambiental. Recursos ambientais (inciso V), a atmosfera, as águas interiores, superficiais e subterrâneas, os estuários, o mar territorial, o solo, o subsolo, os elementos da biosfera, a fauna e a flora”. E, em Parágrafo Único estabelece que: “pessoas físicas ou jurídicas que, de qualquer modo degradarem reservas ou estações ecológicas, assim como outras áreas declaradas como de relevante interesse ecológico, estarão sujeitas às penalidades previstas no artigo 14 desta Lei, como perda ou restrição de incentivos e benefícios fiscais

concedidos pelo Poder Público; perda ou suspensão de participação em linhas de financiamento em estabelecimentos oficiais de crédito e suspensão de sua atividade” (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA - BRASIL LEI 6.938/1981).

A ideia de reutilização de águas para fins não potáveis pode ser um importante mecanismo no aproveitamento de recursos hídricos. A água livre de organismos patogênicos e que normalmente é devolvida aos rios pode ser utilizada para várias finalidades, como: limpeza pública, irrigação de jardins, refrigeração de equipamentos industriais e lavagens de carros e caminhões. Há um mercado potencial muito grande para essa água ser reutilizada. O reuso é uma possibilidade muito importante de economia da água e de eliminação do desperdício. Os benefícios do reuso, ao contrário da disposição ou descarga, podem ser estimados com o aumento da produtividade da agricultura ou aquicultura, a redução de danos ambientais, o controle da erosão e o aumento da disponibilidade de empregos e de alternativas econômicas, além de abranger a preservação de fontes de qualidade elevada e proteção ambiental. A Figura 1.1 mostra algumas características essenciais do reuso da água.

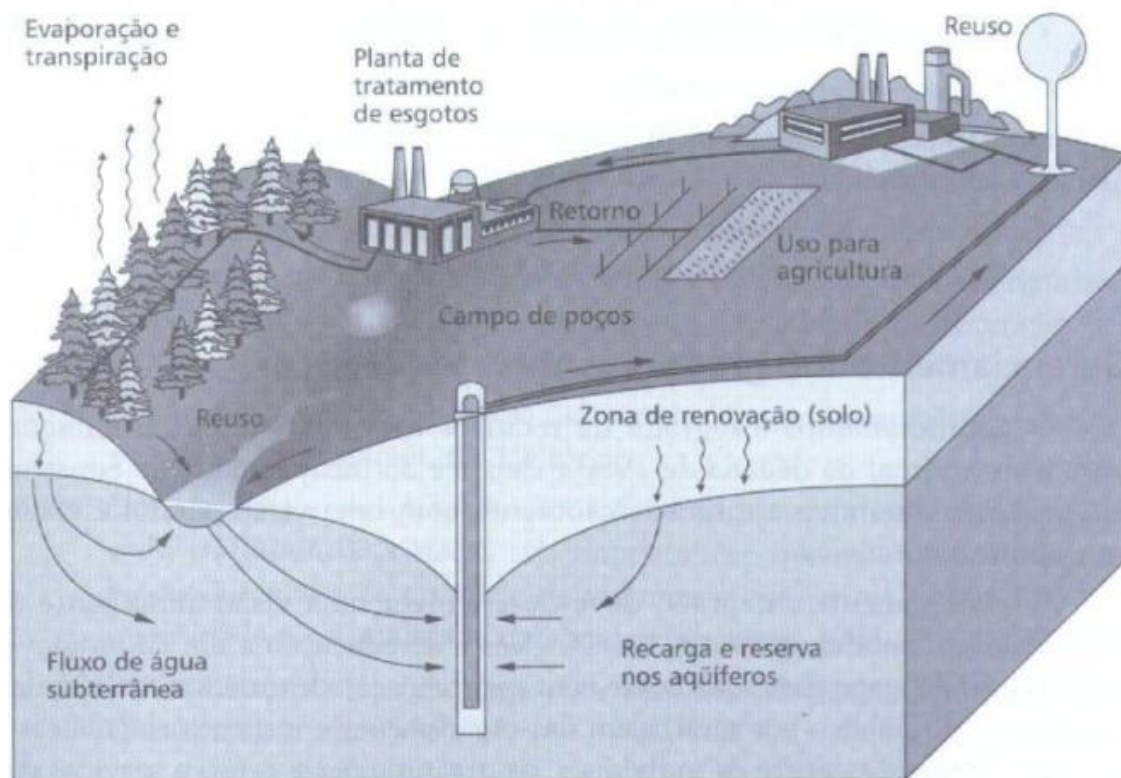


FIGURA 1.1 - Exemplo de algumas características de reutilização da água (TUNDISI, 2003).

No setor industrial, algumas indústrias assumiram o desafio e o comprometimento para a realização do almejado empreendedorismo sustentável, dependendo do nível de conscientização ambiental dentro de cada empresa e do nível em que for efetuada a conservação dos recursos naturais, através da implementação dos conceitos de gestão ambiental, ecoeficiência do processo produtivo e aplicação de práticas de produção limpa. Num primeiro momento, pode haver somente o controle ambiental nas saídas (efluentes); em outra fase, a consistência do controle ambiental nas práticas e procedimentos industriais e, por fim, a integração do controle ambiental em toda a empresa. E em resposta dessas práticas conservacionistas, o mercado financeiro tem continuamente agregando valor e segurança a seus ativos e proporcionando maior retorno aos investidores (TUNDISI, 2010).

Neste sentido, este trabalho tem como principal finalidade remover a maior quantidade possível de íons de chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e mercúrio (Hg^{+}),

respectivamente, presente soluções aquosas de resíduos, previamente separados em recipientes devidamente etiquetados, utilizando para isso, membranas poliméricas de polietileno de alta densidade modificadas com anidrido maleico e carregadas com complexos de fosfato de alumínio. Essas soluções são oriundas de rejeitos de reagentes e soluções usadas em aulas experimentais de química inorgânica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O intuito é minimizar a quantidade de água, presente nestas soluções de descarte, enviadas ao Departamento de Gestão de Resíduos (DeGR-UFSCar), diminuindo assim os gastos com tratamento de resíduos, dando a possibilidade – dependendo da quantidade de íons retirados destas soluções – de reutilizar essa água em lavagens de frascos para descarte, ou mesmo, sendo talvez possível descartar a água resultante na pia.

Em média, são gerados no Laboratório de Ensino de Química Inorgânica cerca de 40 a 60 litros de soluções aquosas contaminadas com metais pesados, dependendo do número de disciplinas práticas lecionadas no semestre. De acordo com a DeGR-UFSCar, o custo para a incineração para cada quilograma de resíduo, independentemente se estiver em estado sólido, em solução aquosa ou contido em solventes orgânicos é de aproximadamente R\$ 14,00.

2 - Objetivos

2.1 - Objetivos gerais

Desenvolvimento de uma membrana polimérica de baixo custo, frente às já existentes no mercado e de fácil obtenção para a remoção de íons metálicos pesados de meios aquosos.

2.2 - Objetivos específicos

- Estudo da metodologia para a preparação de membranas poliméricas baseadas em polietileno de alta densidade por Termoprensagem;
- Avaliação da capacidade sortiva de íons pesados em meios aquosos pelas membranas poliméricas obtidas;
- Avaliação dos efeitos da presença de Fosfato de Alumínio na capacidade sortiva dos íons pesados;

3 - Estado da arte

3.1 - Definição e classificação de membranas

A área de membranas tem crescido muito numa diversidade de aplicações que une várias áreas da ciência, como química, física, engenharias e ciências de materiais. A técnica de separação de fluidos utilizando membranas poliméricas tem avançado em um apreciável impacto comercial, sendo em alguns casos, mais eficientes do que muitos processos de separação tradicionais. (HARBERT, 2006).

Membranas são definidas como uma barreira permeável e seletiva, que restringe a transferência de massa entre duas fases fluidas como mostra a Figura 3.1:

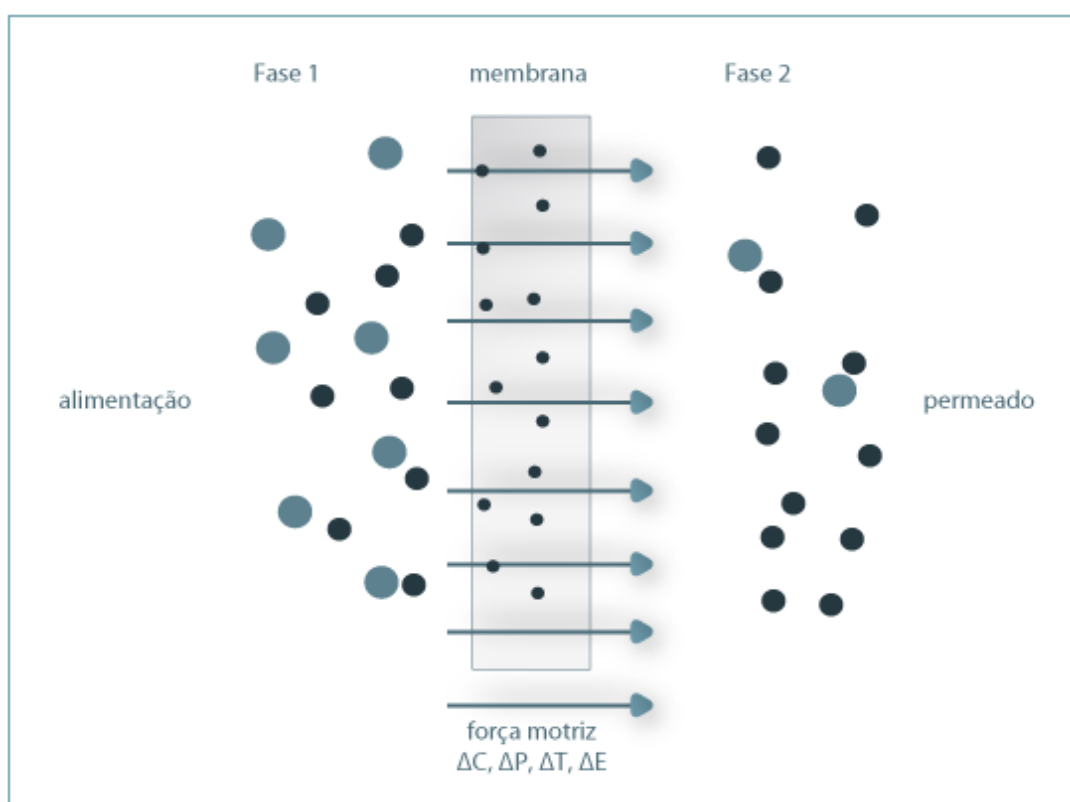


FIGURA 3.1 - Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana. (Fonte: (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS, 2016).

Dessa forma, uma corrente de alimentação é separada em duas: uma mais concentrada e outra permeada.

O desempenho ou eficiência de uma membrana é determinada por dois parâmetros: a *seletividade* e o *fluxo*. A *seletividade* é normalmente expressa pelo *coeficiente de retenção* (R):

$$R = 1 - C_P/C_F \quad (\text{eq.3.1})$$

Em que C_F representa a concentração do soluto na alimentação e C_P a concentração do soluto no permeado ou filtrado; e está relacionada ao diâmetro dos poros da membrana. O *fluxo* ou *velocidade de permeação* é definido como o volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo.

Genericamente, as membranas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza e estrutura. Relativo à sua natureza, as membranas dividem-se em biológicas (vivas ou não vivas) e sintéticas (orgânicas, inorgânicas ou híbridas). Do ponto de vista estrutural, as membranas podem ser simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas integrais ou compostas. As simétricas apresentam uma espessura entre 100 e 200 μm , sendo que, no caso das porosas, estas apresentam uma porosidade bastante uniforme ao longo de sua espessura (densas). Já as assimétricas integrais exibem um gradiente de porosidade no decorrer de sua espessura podendo ser totalmente porosas ou formadas por dupla camada: uma constituída por uma fase homogênea, muito fina, em que a espessura pode variar entre 0,1 a 0,5 μm , responsável pela seletividade e outra fase porosa com uma espessura entre 50 a 150 μm , que funciona como suporte. Quando a camada superior e o suporte poroso são feitos de materiais diferentes, são então classificadas como assimétricas compostas. (LOPES, 2006).

Os processos de separação por membranas (PSM) são diferenciados pela estrutura da membrana, a qual determina o mecanismo de separação e, por conseguinte, sua aplicação. A escolha do sistema ocorre partindo-se do tipo de

aplicação, considerando-se assim, a porosidade e o coeficiente de retenção (R) da membrana.

No processo de separação por membranas, a corrente de alimentação com concentração do soluto C_F é alimentada em escoamento perpendicular ao longo da superfície da membrana e divide-se em duas correntes, o concentrado ou retido e o permeado, como está ilustrado na Figura 3.2. A corrente do retido é essencialmente constituída por partículas e solutos rejeitados pela membrana, cuja concentração C_R é superior à C_F , enquanto a do permeado é formada pelo solvente ou solução clarificada.

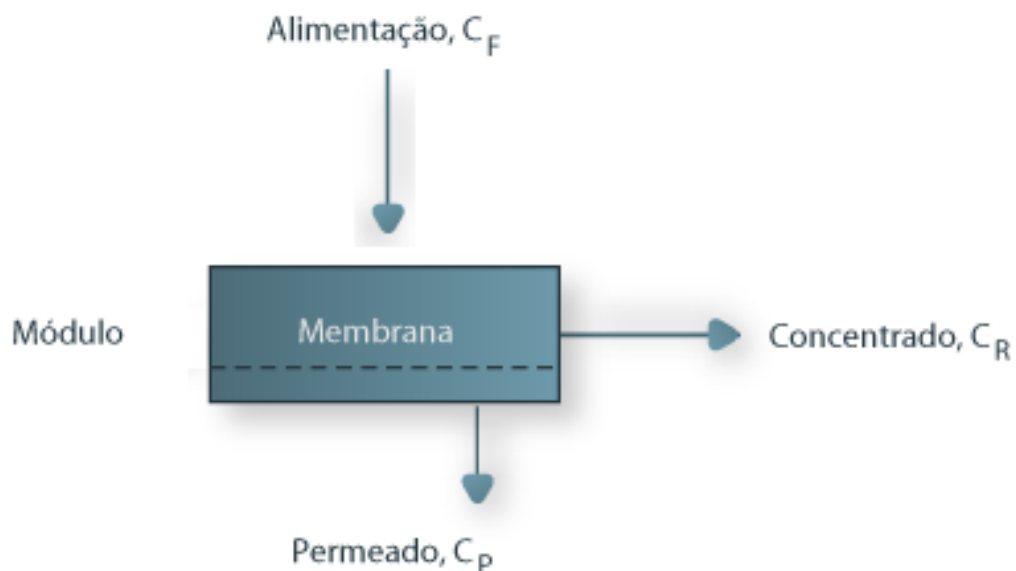


FIGURA 3.2 - Correntes do processo. (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS, 2016 - Adaptado).

Os principais processos de separação por membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como a maioria dos processos ocorrem em condições isotérmicas, o gradiente de potencial químico é expresso em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial de acordo com a equação,

$$\Delta\mu_i = RT\Delta\ln(\lambda_i x_i) + v_i \Delta P \quad (\text{eq.3.2})$$

onde μ_i é o potencial elétrico da espécie i , λ_i é o coeficiente de atividade, x_i é a fração molar, v_i é o volume molar e ΔP o gradiente de pressão. (ANADÃO, 2010).

Em linhas gerais, a propriedade fundamental almejada em um PSM é a capacidade de uma membrana em controlar a taxa de permeação de espécies químicas. Ou seja, o objetivo é permitir que um componente de uma mistura possa permear a membrana livremente e outros, sejam impedidos desta passagem.

Estes processos são empregados em diversos tipos de aplicação, com algumas vantagens em relação aos processos usuais de separação, tais como, a baixa demanda energética, melhor qualidade dos produtos finais e maior flexibilidade operacional. (LOPES, 2006).

A morfologia e a estrutura da membrana, bem como do que ela é feita são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência no processo de separação. A Tabela 3.1 a seguir, mostra os atributos mais importantes dos processos de separação por membranas, especificamente o tipo de força motriz envolvida e o mecanismo de ação, além de alguns exemplos de aplicação. A microfiltração é apropriada para separar partículas, como bactérias e glóbulos vermelhos, cujo tamanho varia entre 0,05 a 2 μm . Partículas cujos tamanhos variam de 0,00005 a 0,05 μm são removidas com processos de osmose inversa, nanofiltração ou ultrafiltração. Membranas para ultrafiltração possuem diâmetro dos poros entre 1 a 100 nm , menores quando comparados com os poros das membranas para microfiltração (100 a 10.000 nm). No caso de separação de gases esses diâmetros devem ser menores ainda, inferior a 1 nm . Já em membranas para nanofiltração o diâmetro dos poros deve estar na faixa dos 2 nm , no máximo. A osmose inversa é um PSM empregado quando se tem a intenção de reter solutos de baixa massa molecular, por exemplo, sais inorgânicos ou pequenas moléculas ou fragmentos orgânicos. O que difere os processos por osmose inversa e os por ultrafiltração está no tamanho do soluto retido. (ARAÚJO, 2011 *apud* HARBERT, 2006).

TABELA 3.1 - Características mais relevantes dos processos de separação por membranas. (ARAÚJO, 2011 apud ANADÃO, 2010).

Processo	Força Motriz	Mecanismo de Ação	Material Retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de Pressão: 0,1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão: 0,1 – 10 μ m	- Clarificação de vinho e cerveja; - Esterilização bacteriana; - Concentração de células.
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de Pressão: 0,5 – 5 bar	Exclusão	Coloides, macromoléculas com PM > 5000	- Fracionamento e concentração de proteínas; - Recuperação de pigmentos; - Recuperação de óleos.
Nanofiltração (NF)	Gradiente de Pressão: 1,5 – 40 bar	Exclusão/Difusão	Moléculas de Peso Molecular médio: 500 < PM < 2000	- Purificação de proteínas; - Separação de compostos orgânicos e sais bivalentes.
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de Pressão: 20 – 100 bar	Difusão	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinização de águas; - Concentração de sumos; Desmineralização da água.
Diálise (D)	Gradiente de Concentração	Difusão	Moléculas de PM > 5000	- Hemodiálise – Rim artificial; - Separação de sais.
Eletrodialíse (D)	Gradiente de Potencial Elétrico	Migração em um Campo Elétrico	Macromoléculas e Compostos Iônicos	- Concentração de soluções salinas.

Assim, as características mais relevantes de interesse em uma membrana, independentemente de sua natureza, são a espessura, o diâmetro dos poros (consequentemente a seletividade da membrana), a porosidade e a permeabilidade do solvente (normalmente à água), além da velocidade do fluxo do permeado e das resistências químicas, térmicas e mecânicas. (ARAÚJO, 2011).

A diferença entre a porosidade e o tamanho dos poros é que a porosidade é referente a parte filtrante da membrana (expressa em poros/cm²) e está relacionada a densidade de poros, comumente designada de densidade da membrana. A porosidade em uma subcamada é inversamente proporcional a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Ou seja, quanto maior a quantidade de poros maior será também a passagem de solvente através da membrana. Já o tamanho dos poros tem valor significativo à caracterização da membrana e diz respeito também à seletividade da membrana em relação ao tamanho do particulado que será retido por ela. (HARBERT, 2006).

Para a obtenção de taxas maiores de fluxo e uma menor formação de *fouling*, isto é, uma menor formação de acúmulo de sólidos por deposição na superfície da membrana externa, interna ou sobre seus poros, além da escolha apropriada do material que se deseja ter na membrana, é possível também recorrer à técnica de modificação da superfície, podendo ser de três modos (ANADÃO, 2010):

- Uso de blendas poliméricas, ou seja, misturas físicas de homopolímeros e/ou copolímeros com estruturas químicas distintas, de modo a agregar propriedades de ambos os polímeros;
- Graftização da superfície com espécies hidrofílicas em uma membrana ou polímero já produzido, como exemplo, o tratamento do polietileno ou polipropileno com anidrido maleico;
- Adição de grupamentos na cadeia polimérica por reação e posterior uso do polímero resultante no processo de fabricação da membrana. Como exemplos, têm-se a sulfonação da polissulfona e o tratamento de polímeros

com metais de transição e com alumínio. Ambos os exemplos, produzem-se uma membrana eletricamente carregada, que não só rejeitará por exclusão de tamanho como também por efeitos eletrostáticos, sendo muito útil na separação de aminoácidos e na separação de íons suspensos ou dissolvidos em uma solução aquosa.

Dessa forma, além da porosidade e do tamanho dos poros de uma membrana, que caracterizam a eficiência de um PSM, as técnicas de modificação de superfície também podem ajudar no isolamento de íons inadequados dissolvidos em uma solução aquosa ou efluente, por sorção e difusão.

As características de permeabilidade e de absorção de um polímero estão relacionadas com o grau no qual as substâncias externas se difundem no material. As taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas do que através das regiões cristalinas; a estrutura do material amorfo é mais aberta comparada com as de um material cristalino. Nos polímeros os movimentos de difusão ocorrem através de pequenos vazios entre as cadeias poliméricas, de uma região amorfa aberta para uma região aberta adjacente. Além disso, o tamanho da molécula externa também afeta a taxa de difusão; moléculas menores difundem-se mais rapidamente do que as moléculas maiores. A difusão é mais rápida para as moléculas externas que são quimicamente inertes do que para as moléculas que interagem com o polímero.

3.2 - Sorção

Entende-se por sorção a ação da adsorção e da absorção ocorrendo simultaneamente. Basicamente, o fenômeno da adsorção é definido como um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida, sendo eles átomos, moléculas ou íons, para uma superfície de uma fase sólida através de

interações de natureza química ou física (BARROS & ARROYO, 2004). Por outro lado, a absorção é um processo de interpenetração ou acúmulo de uma fase líquida em outra fase não líquida (MALTEZ, 2003).

3.2.1 - Adsorção

O processo de adsorção vem crescendo cada vez mais entre os métodos de extração de íons metálicos pesados ou de alta toxicidade em efluentes. A adsorção ocorre quando uma substância, denominada adsorvato, se acumula em uma superfície geralmente sólida, denominada adsorvente. Os adsorventes podem ser definidos como substâncias naturais ou sintéticas que possuem alta energia superficial, sendo essa superfície porosa ou não. No entanto a porosidade da superfície é diretamente proporcional a potencialização das interações interfaciais entre o adsorvente e o adsorvato. Os adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica; são exemplos, o carvão ativado, alguns tipos de zeólitas, sílica, resíduos industriais, biomassa e alguns materiais poliméricos (SIGNINI & ARRUDA, 2010).

Alguns cientistas explicam que o fenômeno da adsorção ocorre quando partículas fornecem superfícies disponíveis para que haja reações com o soluto (SALOMONS, 1995). Termodinamicamente, este fato ocorre pela existência de forças físicas ou químicas, que atraem o adsorvato para o adsorvente. Este fenômeno é um processo espontâneo e exotérmico, uma vez que a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) é menor que zero em razão da diminuição da Energia Livre Superficial do sistema, já que neste caso ocorre um decréscimo do número de graus de liberdade, pois as moléculas ou partículas do adsorvato podem somente ser deslocadas sobre a superfície do adsorvente, resultando numa variação de Entropia (ΔS) também menor que zero. Sabendo que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação da Entalpia (ΔH), com $\Delta G < 0$ e $\Delta S < 0$, deve ser negativa, resultando assim, em um processo exotérmico ($\Delta H < 0$) (BARROS & ARROYO, 2004).

A adsorção física (fisissorção) decorre de forças eletrostáticas, isto é, por ligação de hidrogênio, forças de Van der Waals, atração e repulsão eletrostática de acordo com a Lei de Coulomb e interações dipolo-dipolo. A fisissorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas ou partículas que estão na fase fluida e a superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre moléculas ou partículas do próprio fluido (BARROS & ARROYO, 2004). Essas forças de atração vão diminuindo a medida que as camadas sobrepostas do adsorvato no adsorvente, que vão sendo formadas, vão aumentando até um valor limite, onde essa força tende a zero (MACEDO, 2005). Neste processo não há alteração na natureza das espécies envolvidas, ou seja, quebra e formação de novas ligações químicas, indicando que na fisissorção é necessário somente a presença de forças intermoleculares entre as espécies envolvidas. Assim, esse processo apresenta entalpia de adsorção variando de 1 a 5 kJ mol⁻¹, tendo carácter reversível (CHOI, 1994).

Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) decorre de uma ligação química, geralmente covalente, entre as moléculas ou partículas do soluto e as da superfície do adsorvente. Neste caso, o adsorvato é então unido à superfície do adsorvente através de ligações químicas. Ao contrário da fisissorção que possui somente interações físicas, isto é, possui apenas carácter não localizado o que dá as moléculas adsorvidas a possibilidade de se movimentar livremente sobre a superfície do material adsorvente, na quimissorção, isso não ocorre, pois este fenômeno tem carácter localizado, ou seja, as moléculas adsorvidas estão localizadas em posições específicas na superfície do adsorvente. Isso é devido as ligações químicas formadas entre as valências livres do soluto presente no fluido e as da superfície sólida do adsorvente. Neste processo, a adsorção é limitada apenas a primeira camada superficial do adsorvente, o que é uma característica da quimissorção. Neste tipo de adsorção o processo é irreversível, com entalpia de adsorção maior ou igual à 20 kJ mol⁻¹ (ORTEGA, 1997).

Tanto na fisissorção como na quimissorção, a natureza das espécies químicas envolvidas é quem vai decidir a formação ou não de novas ligações químicas. Entretanto a adsorção química é específica, não ocorrendo para todas as espécies de soluto, somente para elementos específicos. Diferentemente, a adsorção física é observada para diferentes adsorvatos.

O grau de adsorção ou porcentagem de adsorção é calculado estabelecendo uma relação entre as concentrações iniciais (C_i) e as concentrações finais (C_f) da fase fluida, como é mostrado na equação abaixo:

$$\% \text{ adsorção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (\text{eq.3.3})$$

A adsorção depende de características físicas e químicas do adsorvente, tais como a porosidade e os grupos funcionais existentes em sua estrutura e na superfície, bem como das características do adsorvato, como o raio iônico e o número de coordenação dos átomos que estão em solução; e por fim, das interações entre o adsorvente e o adsorvato. Já o grau de adsorção é dependente do tempo de contato, da pressão, da temperatura, do pH do meio e da área da superfície (AGUIAR, 2009). Para a adsorção de metais, os principais fatores que influenciam no fenômeno são o teor de matéria orgânica no adsorvente, o pH do meio, a composição mineralógica, granulometria e, a competição de íons pelos sítios de sorção no caso de uma solução contendo mais de um tipo de íon metálico compondo o adsorvato (NASCIMENTO & FONTES, 2004).

As principais vantagens de se empregar a adsorção em tratamento de efluentes são a minimização de geração de resíduos, a facilidade em recuperar os metais, a possibilidade em reutilizar tanto o adsorvente como a solução em que o adsorvato estava armazenado, dependendo de quão foi a eficiência do adsorvente no processo de adsorção e, a matéria prima barata e muitas vezes de fácil acesso para a síntese do adsorvente, podendo assim gerar um método de baixo custo.

A reação contrária à adsorção é chamada de dessorção ou desadsorção. Neste processo as espécies químicas anteriormente adsorvidas (adsorvatos) são liberadas. Este fenômeno deve-se a redução da concentração do adsorvato em solução ou ao deslocamento em função de competição entre as espécies químicas envolvidas.

3.2.2 - Absorção

Basicamente, diferentemente da adsorção, na absorção a substância absorvida se infiltra na substância que o absorve pelo volume e não somente pela superfície.

No processo de absorção, as moléculas de um soluto são transferidas de uma determinada fase líquida ou gasosa, para outra diferente fase; ou seja, de uma fase gasosa para uma fase líquida ou sólida, ou de uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida. A absorção pode ser ramificada em monocomponentes ou multicomponentes. No primeiro caso, somente uma substância sofre o processo de absorção, já no segundo, várias substâncias podem sofrer o processo, até ser atingido o equilíbrio de transferência efetiva de massa (TREYBAL, 1980).

Assim como na adsorção, a absorção pode ser novamente subdivida em absorção física ou absorção química. No primeiro caso, não há alteração química entre as espécies envolvidas, isto é, entre o soluto e o substrato no qual este será absorvido, sendo então um processo reversível. Já na absorção química, há uma interação química entre essas espécies de fases distintas. Nesta reação química, a pressão parcial de equilíbrio do soluto é reduzida, aumentando por consequência, a força motriz da transferência de massa (McCABE, 2005). Para tanto, quando um componente é absorvido, uma fração do soluto não fica acumulada no material que o absorve. Essas reações reduzem a concentração local do soluto, aumentando o grau de concentração no material e aumentando, conseqüentemente, a transferência de massa (SILVA FILHO, 2013).

3.3 - Polietileno (PE)

Em linhas gerais o polietileno é produzido a partir do aquecimento do monômero etileno (C_2H_4), na forma de gás, sob pressão, em presença de oxigênio, gerando assim, um polímero de alta massa molar relativa, de aproximadamente $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$, que essencialmente é um alcano de cadeia molecular muito grande. Este polímero é bastante conhecido, pois é o material de sacolas e invólucros de plásticos comuns.

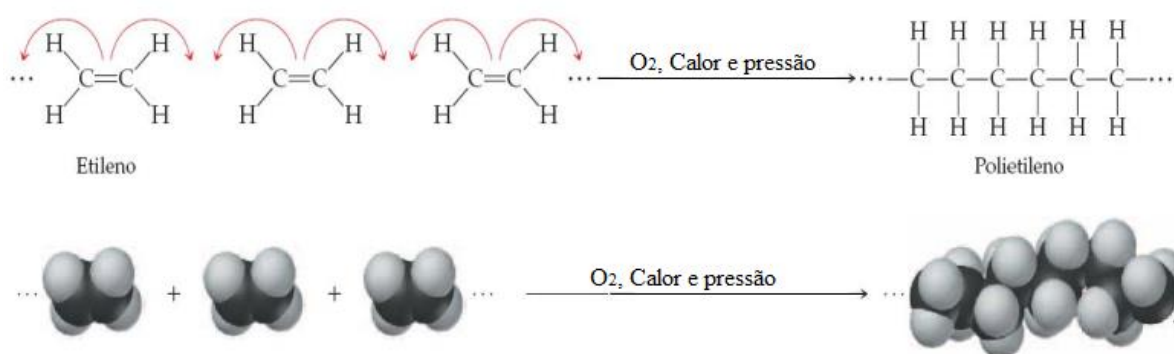


FIGURA 3.3 - Representação da polimerização resultando no polímero de polietileno, bem como de sua estrutura química (ARAÚJO, 2010 apud FELDMAN, 1996).

Na reação química descrita na Figura 3.3, a dupla ligação de cada monômero de etileno sofre cisão homolítica. Os dois elétrons que eram responsáveis pela ligação dupla covalente no etileno, agora são formadores de uma nova ligação simples C – C entre outras duas moléculas do monômero, resultando dessa maneira, em uma macromolécula de polietileno (COUTINHO, 2003).

Este polímero é parcialmente cristalino e flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Isto é, apresenta uma combinação das duas fases. Na primeira, as cadeias macromoleculares são bastante desordenadas e o contrário desta, na fase

cristalina, as cadeias são completamente organizadas entre si, como ilustra a Figura 3.4.



FIGURA 3.4 - Morfologia de um polímero semicristalino (TORRES, 2007).

Muitos polímeros volumosos que são cristalizados a partir de uma massa fundida formam esferulitos, que podem crescer até adquirir uma forma esférica. O esferulito consiste em um agregado de cristalitos com cadeias dobradas para e com o formato de lamelas, com aproximadamente 10 nm de espessura, que se estendem radialmente do centro para fora. A estrutura detalhada de um esferulito está ilustrada na Figura 3.5; estão mostrados nessa figura os cristais lamelares individuais, com suas cadeias dobradas, os quais se encontram separados por material amorfo. As moléculas de ligação das cadeias, que atuam como elos de ligação entre lamelas adjacentes, passam através dessas ligações amorfas. À medida que a cristalização de uma estrutura esferulítica se aproxima de sua conclusão, as extremidades dos esferulitos adjacentes começam a se chocar umas nas outras, formando contornos e fronteiras mais ou menos planos, mas antes deste estágio elas se mantêm as suas formas esféricas (CALLISTER, 2000).

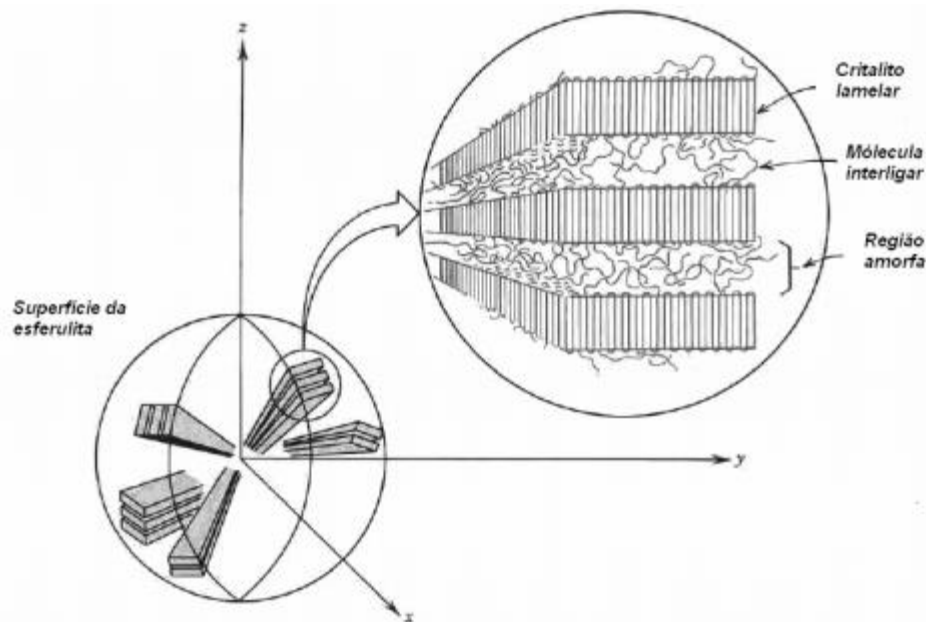


FIGURA 3.5 - Representação de uma estrutura detalhada de uma esferulite (CALLISTER, 2000). Esta imagem é uma cortesia de John C. Coburn, Dielectric Relaxation Processes in Poly(ethyleneterephthalate), Dissertation, University of Utah, 1984.)

O polietileno é inerte frente a maioria dos produtos químicos em geral, conseqüente à sua natureza parafínica, sua alta massa molar e sua estrutura parcialmente cristalina. Apresenta uma estrutura hidrofóbica. Em temperaturas menores que 60°C, são praticamente insolúveis em todos os solventes. Não é atacado por ácidos (sais oxidantes) nem por bases, nem por soluções de sais. Contudo, há dois fenômenos que podem ocorrer quando expostos a alguns solventes ou agentes tensoativos. No primeiro caso, o polímero pode sofrer inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou ainda, em grande quantidade de tempo, degradação do material. Já no segundo caso, resulta em redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial. (COUTINHO, 2003).

Os polietilenos não são tóxicos, em condições normais, podem até ser empregados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, entretanto

alguns aditivos podem ser agressivos. Estes polímeros são classificados dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização. Cinco tipos diferentes podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);
- Polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM ou UHMWPE);
- Polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD ou ULDPE);

Neste trabalho será abordado somente os polietilenos de alta densidade (PEAD ou HDPE) e o polipropileno, uma vez que este estudo se fundamenta no desenvolvimento de membranas poliméricas de baixo custo em *Casting* e termoprensagem, além de serem baseadas nas propriedades destes materiais.

3.3.1 - Polietileno de alta densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um termoplástico branco e opaco derivado do eteno, cuja maior aplicação encontra-se em embalagens, além de ser empregado na confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, boias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros acessórios. Esta resina tem alta resistência ao impacto, inclusive em baixas temperaturas e boa resistência contra agentes químicos, comparada com outros polímeros comuns utilizados como matéria prima para a produção de muitos destes mesmos objetos listados.

Este tipo de polímero é linear e altamente cristalino (acima de aproximadamente 90%), pois exibe um baixo teor de ramificações. O PEAD contém menos que uma cadeia lateral a cada 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é cerca de 132°C e apresenta uma

densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A massa molar média está na faixa de 50.000 a 250.000 g.mol⁻¹. Esta linearidade das cadeias, como mostra a Figura 3.6, favorece a maior densidade do polímero, beneficiando a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias de maneira mais efetiva. Assim, as forças intermoleculares (Van der Waals) podem agir mais intensamente, e, dessa maneira, a cristalinidade é maior que no caso do polietileno de baixa densidade. Quanto menor o número de defeitos cristalinos, maior é a sua temperatura de fusão (COUTINHO, 2003).

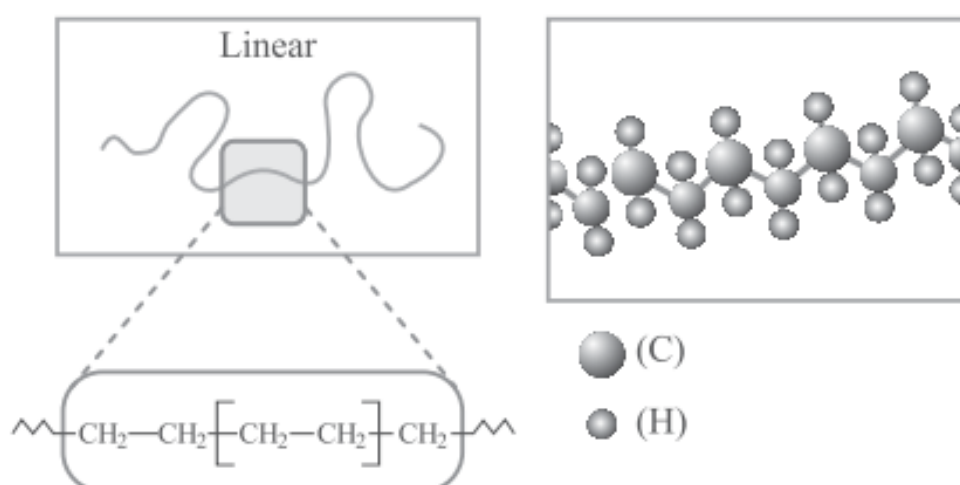


FIGURA 3.6 - Representações esquemáticas da estrutura do PEAD (COUTINHO, 2003).

As propriedades mecânicas sofrem uma forte influência da massa molar, do teor de ramificações, da orientação das cadeias poliméricas e da estrutura morfológica do polímero.

A massa molar tem efeito nas propriedades de PEAD, especialmente na cinética de cristalização, na cristalinidade final e no carácter morfológico da amostra. O PEAD de baixa massa molar é bastante frágil e quebra sob baixas deformações. Além disso, esta grandeza também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Polímeros com boa resistência ao impacto apresentam massa molar entre $5,0 \cdot 10^5$ a 10^6 g.mol⁻¹. A cristalinidade é inversamente proporcional ao aumento do teor ramificações. Este aumento de ramificações

causa um maior alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração do polímero.

A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o alinhamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero (COUTINHO, 2003). A Tabela 3.2 mostra algumas propriedades físico-químicas do PEAD.

TABELA 3.2 - Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD (COUTINHO, 2003).

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm³	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Índice de Refração	1,54	1,53
Temperatura de Fusão, °C	128 - 135	125 – 132
Temperatura de Fragilidade, °C	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade Térmica, W/(mK)	0,46 – 0,52	0,42 – 0,44
Calor de Combustão, KJ/g	46,0	46,0
Constante Dielétrica à 1 MHz	2,3 – 2,4	2,2 – 2,4
Resistividade Superficial, Ω	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade Volumétrica, Ωm	1017 - 1018	1017 – 1018
Resistência Dielétrica, KV/mm	45 - 55	45 – 55
Ponto de escoamento, Mpa	28 - 40	25 – 35
Módulo de tração, Mpa	900 - 1200	800 – 900
Resistência à tração, Mpa	25 - 45	20 40
Alongamento, %		
No Ponto de Escoamento	5 - 8	10 – 12
No Ponto de Ruptura	50 - 900	50 – 1200
Dureza		
Brinell, Mpa	60 - 70	50 – 60
Rockwell	R55, D60 – D70	
Resistência ao Cisalhamento, MPa	20 - 38	20 - 36

Em linhas gerais, o PEAD apresenta baixa reatividade química. As regiões mais reativas das moléculas deste polímero estão nas duplas ligações finais e nas ligações C-H terciárias em ramificações. PEAD é estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independentemente do pH, incluindo agentes oxidantes como permanganato de potássio (KMnO₄) e dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇); não reage com ácidos orgânicos, ácido

clorídrico (HCl) ou ácido fluorídrico (HF). Em soluções concentradas de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com teor maior que 70% sob elevadas temperaturas reagem vagarosamente com o PEAD, produzindo sulfoderivados (COUTINHO, 2003).

Em temperatura ambiente, o termoplástico é insolúvel em qualquer solvente conhecido, embora em muitos deles, como o xileno, causarem um efeito de inchamento. Sob altas temperaturas, PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo sua massa molar. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente em presença de luz com $\lambda < 400$ nm). Este polímero é levemente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. Comparado ao polietileno de baixa densidade, o PEAD é menos permeável aos gases (CO₂, O₂, N₂) (COUTINHO, 2003).

3.4 - Modificação do Polietileno (PE)

A modificação química de poliolefinas é um importante método para expandir suas aplicações, melhorando algumas de suas propriedades. Esta modificação pode ser feita através da graftização desses materiais poliméricos com alguns aditivos funcionais, de forma a produzir agentes compatibilizantes, não restringindo a graftização apenas para alterar a polaridade das cadeias (MUÑOZ, 2010).

Um polímero graftizado apresenta propriedades físicas similares ao homopolímero ou copolímero original, diferenciando-se apenas, nas propriedades químicas induzidas pela adição do monômero. Os agentes compatibilizantes permitem uma maior adesão entre fases, seja de um sistema compósito ou uma

blenda polimérica, de forma que ocorra a transferência de carga entre as fases, já que, dependendo do monômero adicionado, ocorre uma alteração na polaridade da cadeia polimérica em alguns sítios, permitindo a interação, ou reação, de polímeros apolares, como o polietileno, com materiais polares tais como metais, fibra de vidro ou outros polímeros (MUÑOZ, 2010 *apud* HAMIELEC; GLOOR; ZHU, 1991).

A iniciação e o meio reacional são duas características que definem o processo de graftização. Na etapa de iniciação ocorre a formação de macrorradicais do polímero que reagem com o monômero que se deseja graftizar. As formas de iniciação, que podem ser utilizadas, são: por meio de aplicação de força mecânica, que rompe as cadeias gerando macrorradicais; a utilização de radiações capazes de induzir a formação dos macrorradicais ou excitar a estrutura permitindo que ocorram as reações e; por meio de peróxidos orgânicos, que geram radicais peroxil, capazes de abstrair hidrogênios da cadeia polimérica. Esta última técnica é mais utilizada atualmente, sendo o foco neste trabalho. Outro fator importante na graftização é o meio no qual a reação deverá ocorrer. A reação pode ser feita em estado vapor, onde monômero vaporizado é aplicado sobre a superfície de um filme irradiado. É possível, também, a realização da graftização em estado sólido, onde o polímero é inchado com um solvente adequado e processado junto aos monômeros, podendo ser empregada qualquer uma das técnicas de iniciação citadas.

Vale lembrar que as reações em meios líquidos também são muito importantes. Existem dois métodos que utilizam a fase líquida para realização da graftização: a graftização em solução e a no estado fundido. A primeira técnica consiste em solubilizar o polímero em um solvente adequado, concomitantemente com o monômero, na presença de um agente iniciador (MUÑOZ, 2010 *apud* GÜLDOĞAN et al., 2003). Assim, a reação de graftização se dá dentro da solução. Após a graftização, o material é precipitado por um agente precipitante (MUÑOZ, 2010 *apud* RENGARAJAN; VICIC; LEE, 1990). Já a graftização no

estado fundido é feita com o polímero neste estado, ou amolecido (no caso daqueles que não apresentem ponto de fusão), na presença de um agente iniciador e do monômero. A reação pode ser feita tanto em misturadores como em extrusoras. O fato de esta última técnica poder ser realizada em extrusoras, a torna interessante à indústria de materiais poliméricos, já que permite a reação e o processamento simultaneamente (MUÑOZ, 2010).

Polioléfinas graftizadas têm sido amplamente usadas como agentes compatibilizantes para melhorar a interação interfacial entre componentes de uma mistura física, tal como o polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-AM) maximizando suas propriedades físicas. A Figura 3.7 mostra a reação de funcionalização, que pode ser feita através do processo de fusão de uma mistura polimérica, ou pela reação do polímero em solução, na presença de um peróxido orgânico (ARAÚJO, 2010 apud JIANG, 2003).

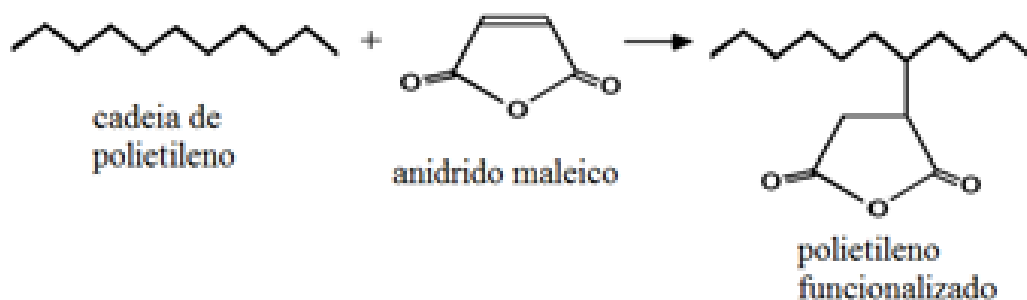


FIGURA 3.7 - Representação genérica da reação de funcionalização do polietileno - Adaptado (ARAÚJO, 2010 apud ROSA, 2008).

3.4.1 - Membranas do Polietileno (PE) graftizadas com anidrido maleico carregadas com aluminofosfatos

Os aluminofosfatos ($AlPO_4$, ou fosfato de alumínio amorfo) são resistentes a ataques químicos e estáveis a altas temperaturas (aproximadamente 400 °C). Apresentam elevada área específica, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. Primariamente foram sintetizados para serem utilizados no craqueamento catalítico do gásóleo, devido as suas excelentes propriedades

físicas e são sugeridos para utilização como promissores de suportes catalíticos e adsorventes (ARAÚJO, 2010).

O AlPO_4 possui densidade em torno de $2,5 \text{ g/cm}^3$ e é quimicamente compatível com muitos metais, sendo muito utilizado em cerâmicas contendo sílica e alumina. A estrutura do fosfato de alumínio encontra-se em camadas, onde sua superfície possui grupos P-OH e Al-OH , como comprovado pela adsorção de amônia e piridina na superfície deste sal. A região interna dessa estrutura contém grupos O-Al-O e Al-O-P . Os modelos para a formação da estrutura do aluminofosfatos são baseados em estruturas uni, bi, e tridimensionais, formando um complexo (ARAÚJO, 2010 *apud* ITOH *et al.*, 1989). Esta estrutura pode ser observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 3.8 ilustra a região interna da estrutura do aluminofosfato amorfo aderido à superfície da membrana.

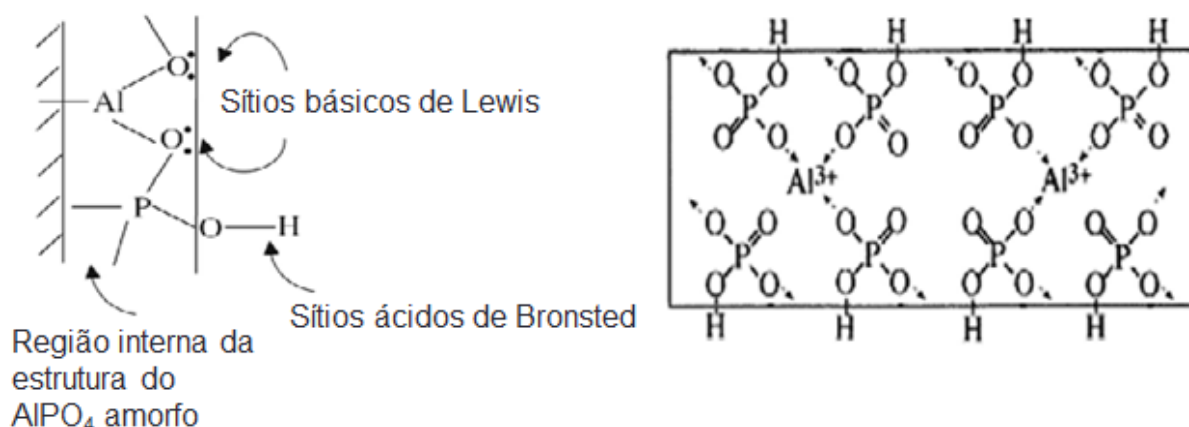


FIGURA 3.8 - Modelo da estrutura do complexo formado pelo fosfato de alumínio com seus sítios ácidos e básicos. (ARAÚJO, 2010 - Adaptado).

Ao contrário das zeólitas, os aluminofosfatos não possuem capacidade de troca iônica, já que a carga estrutural é balanceada. Contudo, a incorporação de íons polivalentes pode ocupar sítios dos AlPO_4 , alterando seu comportamento sólido (ARAÚJO, 2010 *apud* ALMEIDA, 2001).

Na modificação do fosfato de alumínio é normalmente utilizada a técnica de impregnação para se obter a modificação química dos adsorventes. Esta técnica

envolve três etapas na sua forma mais simples: o contato do suporte com a sua solução impregnante por certo período de tempo; a secagem do suporte para remover o líquido absorvido; a ativação por calcinação, redução ou outro tratamento (ARAÚJO, 2011).

Um trabalho recente mostrou a eficiência na recuperação de efluentes de galvanoplastia utilizando membranas poliméricas de PE-g-AM ionizado com hidróxido de alumínio, composto com fosfato de alumínio amorfo puro ou impregnado com ferro e/ou alumínio. As membranas sintetizadas neste trabalho atuaram na retenção de metais complexados como ferrocianeto e zincocianeto, tendo remoção entre 27 – 35% de ferro e entre 38 – 62% de zinco total (ARAÚJO, 2011). Outro trabalho realizado na remoção de metais pesados em efluentes líquidos, foi feito através da filtração adsorviva, utilizando um compósito e um carvão para remover íons de Fe, Mn, Cr, Zn, e Cu em solução aquosa, sendo que o compósito estudado apresentou alta capacidade de remoção para todos os íons metálicos avaliados (FRANCISCHETTI, 2004). Pastilhas de polietileno e adsorventes naturais (fibra de coco, quitosana e argila) foram utilizados no estudo da sorção de cromo (III) em efluentes, tendo como melhor resultado, materiais com valores de composição de 40/60% das pastilhas e fibras de coco (NETO, 2016).

Estes aspectos motivaram o desenvolvimento de membranas de baixo custo, para a aplicação no tratamento de soluções aquosas para descarte contendo íons de metais pesados, gerados no Laboratório de Ensino de Química Inorgânica. Essas membranas, produzidas por materiais poliméricos, são modificadas quimicamente para melhor adsorção das espécies químicas contaminantes presentes em cada frasco de descarte no laboratório.

4 – Metodologia

Este trabalho obteve membranas poliméricas de fácil obtenção e baixo custo com capacidade sortiva para íons pesados em meios aquosos. Por se tratar de um polímero apolar, as matrizes poliméricas foram modificadas quimicamente através de duas etapas: a) preparação de blendas poliméricas entre as matrizes e seus homólogos contendo *grafts* de anidrido maleico e posterior modificação com aluminato; b) incorporação de fosfato de alumínio nas membranas, visando o aumento na capacidade iônica das membranas, conseqüentemente aumentando a capacidade sortiva de espécies iônicas.

4.1 - Preparação das membranas e das blendas poliméricas

As membranas poliméricas foram obtidas a partir do polímero Polietileno de Alta Densidade - PEAD - (IPIRANGA GM 7746) e as blendas poliméricas deste polímero foram feitas, empregando-se o Polietileno de Alta Densidade graftizado com Anidrido Maleico (AM) - PE-g-AM - (Polybond 3009, 4,0% em mol de AM). A metodologia utilizada para a obtenção das membranas foi por termoprensagem.

Nesta técnica, 0,6 gramas do polímero PEAD, cortado em fragmentos (*pellets*) com cerca de 4 mm cada fração, foram depositados em um pedaço de película de Kapton® com os quatro lados iguais a aproximadamente 7 cm e cobertos por outra película de Kapton® com as mesmas dimensões da primeira e posteriormente colocados entre duas placas de uma termoprensa Carver. Foi aplicada uma pressão de 0,5 toneladas (lida no equipamento) a uma temperatura pré-aquecida de 200°C por 1 minuto. Após esse tempo, foi aplicada uma pressão total de 1,5 toneladas e deixada por mais 2 minutos nesta mesma temperatura. Foi então retirada a amostra da prensa e mergulhada em um recipiente com água na temperatura ambiente. Atingida essa temperatura, foi retirada toda a água da amostra utilizando-se papel toalha. Em seguida, foi separada cada película de

Kapton® obtendo-se assim a membrana. O mesmo procedimento foi aplicado para obter membranas de PE-g-AM., conforme a Figura 4.1 ilustrada abaixo:

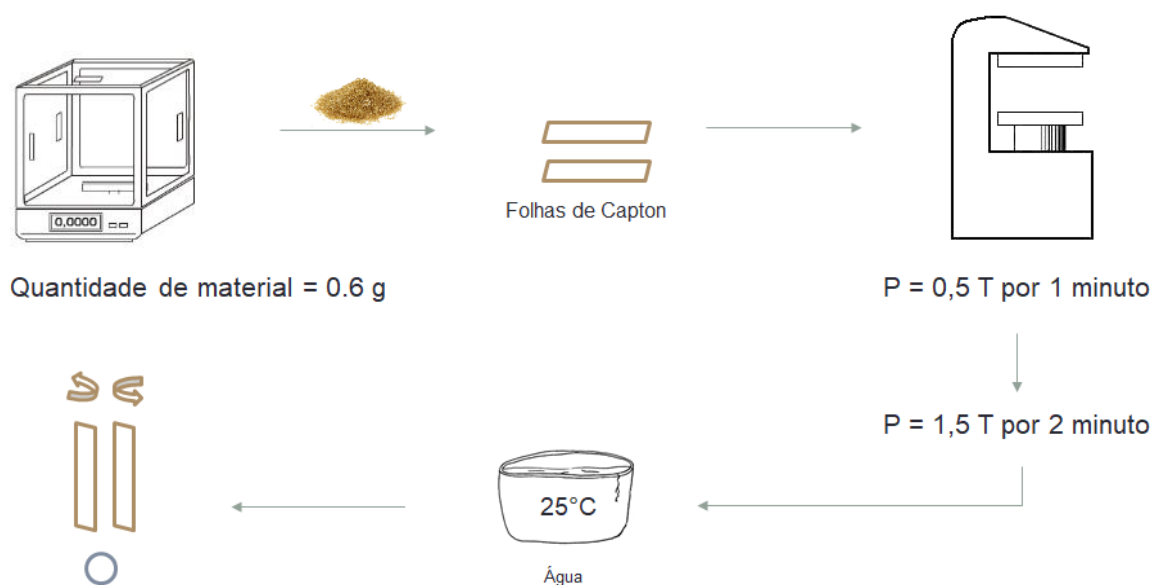


FIGURA 4.1 - Esquema de preparação das membranas e das blendas com proporção de 1, 3, 5 e 10% de PE-g-AM em sua constituição (autoria própria).

Devido à natureza intrinsecamente apolar da matriz polimérica, foram preparadas blendas poliméricas entre as matrizes e homólogos graftizados com anidrido maleico (AM). Assim, para o PEAD foram preparadas blendas com PE-g-AM. Essas blendas foram preparadas nas seguintes proporções m/m: 1, 3, 5 e 10% de polímero graftizado. Para a composição das blendas, os polímeros foram misturados em um misturador termocinético Draiss, sob rotação de 3000 rpm.

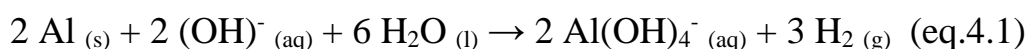
Misturados os polímeros PEAD e PE-g-AM, nas proporções descritas 1, 3, 5 e 10% respectivamente, estes foram armazenados em recipientes distintos.

Foi então coletado 0,6 gramas da blenda polimérica contendo 1% de PE-g-AM e depositadas em uma folha de Kapton® com as mesmas dimensões já apresentadas anteriormente e recobertas com outro pedaço de Kapton® com a mesma medida. Utilizando a termoprensa Carver, foi empedado também o procedimento com as mesmas pressões e temperaturas utilizadas anteriormente, conforme mostrado na Figura 4.1.

Este procedimento foi repetido para as proporções de 3, 5 e 10 % de polímeros grafitizados.

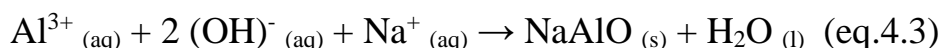
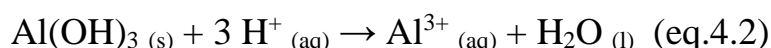
4.2 - Síntese do Aluminato de Sódio

Foi adicionado em um copo de Becker 4,0 gramas de alumínio metálico em pó e acrescentado 200 mL de uma solução 4,0 mol L⁻¹ de Hidróxido de Sódio (NaOH), deixando a reação em uma capela até ser observado a não liberação de gás hidrogênio.



Em um funil analítico foi filtrado o produto da reação obtido e coletado o filtrado em um novo copo de Becker.

Sob agitação magnética, foi adicionado lentamente pelos cantos do recipiente, 120 mL de uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 9,0 mol L⁻¹, mantendo a agitação até que todo o sólido seja dissolvido. Após a dissolução de todo o corpo de fundo, o sistema foi deixado em descanso até a formação de um novo precipitado branco. Com auxílio de um novo funil analítico, o precipitado foi filtrado e lavado com uma mistura de etanol – água 50% e deixado secar em estufa.



O precipitado de Aluminato de Sódio (NaAlO) obtido, apresentou uma coloração branca, de aspecto sólido fino e inodoro.

4.3 - Síntese do Fosfato de Alumínio (AlPO₄)

O fosfato de alumínio foi obtido diretamente a partir da dissolução de cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃.6H₂O) em etanol e sequencialmente a adição de ácido fosfórico concentrado. A adição posterior de hidróxido de amônia

aumenta o pH do meio reacional, levando à formação de um gel de AlPO_4 , conforme a reação:



O fosfato obtido foi seco em mufla a 400°C e armazenado em um recipiente com tampa.

4.4 - Modificação química das blendas

Em dois frascos Schott distintos de 250 mL, foram adicionados 10 g de PE-g-AM em um e 10 g de PEAD no outro, respectivamente, acrescentando em seguida 200 mL de xileno em cada um, fechando os frascos imediatamente após essa adição. Foi solubilizada a mistura sob agitação magnética e sob aquecimento de 200°C por aproximadamente 45 minutos. Passado esse tempo, as misturas foram retiradas do aquecimento sob agitação e deixadas em descanso por 15 minutos. Após esse intervalo, foi adicionado a cada mistura, 10 mL de uma solução saturada de aluminato de sódio previamente preparada, retornando-se então, cada sistema fechado por mais duas horas de aquecimento sob agitação, com a finalidade de hidrolisar os grupos de anidrido maleico presentes nas cadeias e ionizar os grupos de anidrido com o alumínio.

Após essas duas horas, foi cessado o aquecimento e a agitação por mais 15 minutos. Foi então acrescentado nas misturas, 3% de fosfato de alumínio (AlPO_4) em massa de polímero e deixados sob aquecimento e agitação por mais uma hora, com os frascos completamente fechados.

A Figura 4.2 mostra esquematicamente os passos seguidos para a incorporação de aluminato de sódio e de fosfato de alumínio nas membranas e blendas aqui sintetizadas.

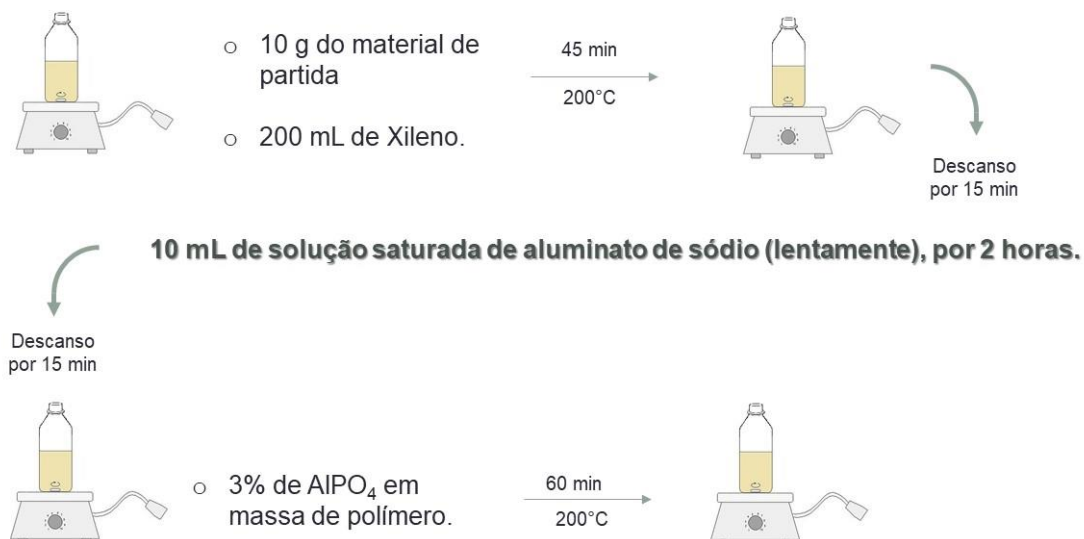


FIGURA 4.2 - Esquema de modificação das membranas e das blendas com aluminato de sódio e fosfato de alumínio. (autoria própria).

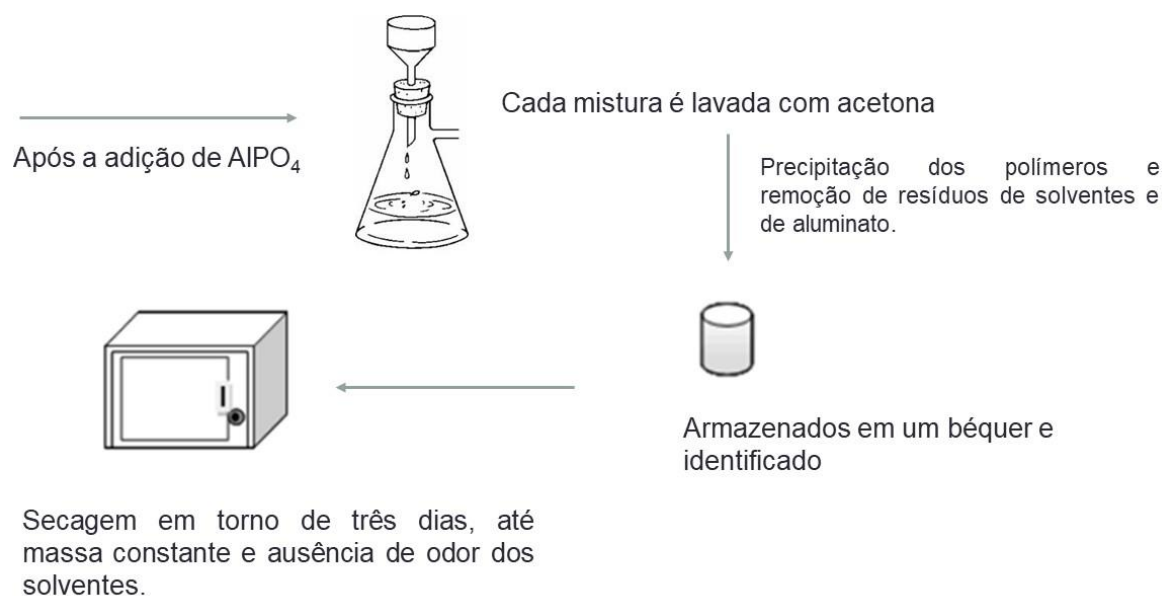


FIGURA 4.3 – Precipitação e secagem do material polimérico incorporado com Al para a produção das membranas e blendas poliméricas. (autoria própria).

Após todas essas etapas, as misturas obtidas foram lavadas sob vácuo com acetona para a precipitação dos polímeros e remoção de resíduos de solventes, de solução de aluminato de sódio e de fosfato de alumínio. Os produtos finais foram colocados em dois copos de Bécker distintos, identificados e deixados na estufa

em torno de três dias, até ser observado uma massa constante e não apresentar mais odor de ambos os solventes. Esta última etapa é ilustrada na Figura 4.3.

O mesmo procedimento foi repetido para as proporções 1, 3, 5 e 10 % de polímeros graftizados.

Obtido as blendas poliméricas modificadas, foi então seguido o mesmo procedimento para a produção das membranas empregando-se a mesma Termoprensa Carver utilizando os parâmetros de tempo, temperatura e pressão, mostrado no esquema da Figura 4.1.

4.5 - Exposição das membranas nas soluções aquosas de resíduos

Todas as membranas sintetizadas foram lavadas e deixadas imersas em água deionizada (MILIQ) por 48 horas, secas e devidamente guardadas para posterior análises e exposição em cada solução aquosa de pesquisa.

Foi adicionado em 12 frascos com tampa, aproximadamente 15 mL de uma solução de nitrato de chumbo $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, simulando as soluções de descarte separadas com este metal em aulas experimentais do Laboratório de Ensino de Química Inorgânica. No primeiro frasco, foi imerso cerca de 0,6 g da primeira membrana, como mostra a relação na Tabela 4.1 abaixo; no segundo frasco, foi imersa aproximadamente a mesma quantidade em massa da segunda membrana e assim sucessivamente; e deixadas em repouso por 24 horas. O mesmo foi realizado com soluções de nitrato de cádmio $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ e nitrato de mercúrio $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ com concentrações também de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Todos os 36 tubos foram devidamente separados e etiquetados.

TABELA 4.1 - Relação de cada tipo de membrana imersa em soluções aquosas de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Hg}(\text{NO}_3)$, com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

Frascos contendo 15 mL de solução aquosa ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para resíduo de cada metal contaminante.			Tipo de cada membrana sintetizada
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	PEAD puro
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	PE-g-AM puro
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 1% de PE-g-AM
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 3% de PE-g-AM
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 5% de PE-g-AM
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 10% de PE-g-AM
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	PEAD incorporada com AlPO_4
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	PE-g-AM incorporada com AlPO_4
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 1% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 3% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 5% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Blenda polimérica contendo 10% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4

Foi verificado o valor do pH de cada uma das soluções indicadas na Tabela 4.1, antes e após cada membrana ser imersa em sua respectiva solução. Todas as soluções permaneceram com o pH variando entre 6,0 e 7,0. Entretanto, as soluções de Pb e Cd, apresentaram pH mais próximos de 7,0, comparadas com as soluções contendo Hg.

5 - Materiais e Métodos

Para a correta avaliação da correlação estrutura versus propriedade das membranas obtidas frente à capacidade de remediação dos íons metálicos, foram realizadas as seguintes caracterizações:

- a) Molhabilidade superficial – determinação da capacidade de molhabilidade das membranas obtidas através da determinação do ângulo de contato entre água e a superfície da membrana, em um goniômetro Ramé-Hart, à temperatura ambiente.
- b) Espectroscopia na região do infravermelho – avaliação quanto à estrutura química antes e após as modificações químicas das membranas, analisadas em um espectrofotômetro FTIR (Bruker Vertex FT-IR) com acessório de reflectância total atenuada (ATR), em função da espessura das amostras. Foram realizadas 32 varreduras na faixa de 600 – 4000 cm^{-1} a uma resolução de 4 cm^{-1} à temperatura ambiente;
- c) Análise de Difração de Raio X (DRX) - análise em um difratômetro de raio-X SHIMADZU XRD 6000, utilizando radiação $K\alpha$ de cobre, numa faixa 2θ (10° a 80°) com um passo de varredura de $0,02^\circ$ e com uma taxa de varredura de $2,0^\circ \text{ min}^{-1}$;
- d) Calorimetria de varredura exploratória (DSC) – caracterização do grau de cristalinidade e das temperaturas de fusão cristalina em função da presença da modificação química das membranas. Empregado o seguinte protocolo: taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, faixa de varredura de -50 a 200°C , atmosfera de N_2 , duas varreduras de aquecimento e uma de resfriamento. Foi utilizado um DSC Netzsch Maia F3.
- e) Análise termogravimétrica (TGA) – avaliação da estabilidade térmica das membranas através de varredura de temperatura a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de 40 – 800°C sob atmosfera inerte de N_2 em um analisador termogravimétrico Netzsch Tarsus F3;

- f) Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X – análise da estrutura morfológica das membranas, bem como a realização de microanálise química para o mapeamento da composição, sendo possível identificar a presença de metais incorporados e adsorvidos em cada amostra. O equipamento utilizado foi um MEV de marca Philip e modelo XL-30 TMP com sistema de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) da marca Oxford.
- g) Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser de marca J200 model from Applied Spectra (Freemont, UDA) equiped with a Nd: YAG laser (1024), foi possível verificar a eficiência na adsorção de metais presentes em soluções de descarte contaminadas com Pb e Cd nas membranas sintetizadas.

Ressalta-se que os equipamentos necessários disponíveis para a realização dos ensaios estão disponíveis nas dependências do Laboratório de Polímeros do Departamento de Química e nas demais dependências do Departamento e da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

6 - Resultados e Discussões

A Figura 6.1 abaixo mostra os aspectos físicos das membranas e blendas sintetizadas, com espessura em torno de 250 μm :

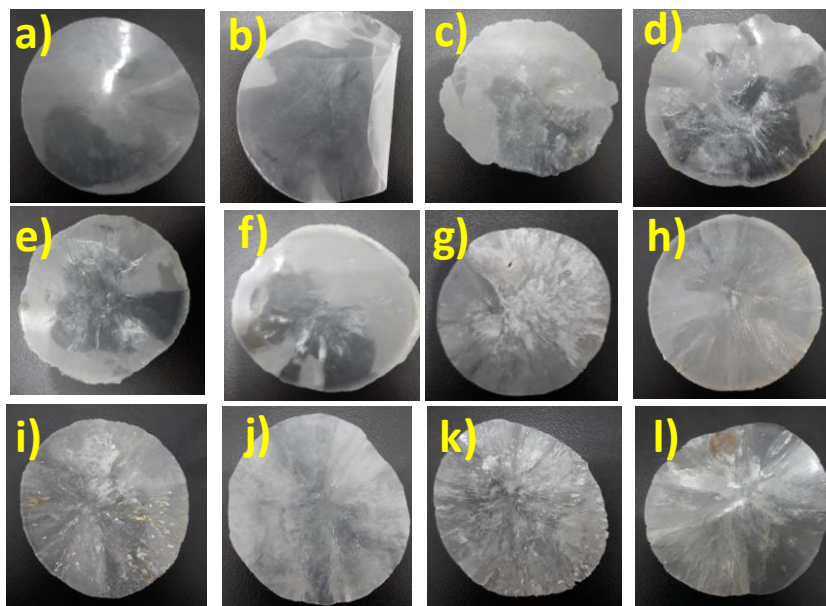


FIGURA 6.1 - Aspectos físicos das Membranas e blendas sintetizadas para o tratamento de soluções aquosas contaminadas com Pb, Hg e Cd. a) PEAD puro; b) PE-g-AM puro; c) Blenda polimérica contendo 1% de PE-g-AM; d) Blenda polimérica contendo 3% de PE-g-AM; e) Blenda polimérica contendo 5% de PE-g-AM; f) Blenda polimérica contendo 10% de PE-g-AM; g) PEAD incorporada com AlPO_4 ; h) PE-g-AM incorporada com AlPO_4 ; i) Blenda polimérica contendo 1% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4 ; j) Blenda polimérica contendo 3% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4 ; k) Blenda polimérica contendo 5% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4 e l) Blenda polimérica contendo 10% de PE-g-AM incorporada com AlPO_4 . (autoria própria)

6.1 - Molhabilidade Superficial

A natureza hidrofóbica e hidrofílica de cada uma das membranas e blendas carregadas ou não por aluminatos e aluminofosfatos foi avaliada pela

determinação do ângulo de contato (θ) entre a superfície do material e um plano traçado tangencialmente à gota do líquido (no caso da água destilada) depositada nesta superfície

Pela teoria, se $\theta = 0^\circ$ a superfície do material é dita perfeitamente molhante (totalmente hidrofílica), já se este ângulo estiver entre 0° e 90° ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) a superfície é considerada predominantemente molhada (parcialmente hidrofílica); no entanto, se θ estiver entre 90° e 180° ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) a superfície está predominantemente não-molhada (parcialmente hidrofóbica) e, por fim, se este mesmo ângulo for igual à 180° , trata-se de uma superfície não-molhante (totalmente hidrofóbica). Entretanto uma superfície já é considerada superhidrofóbica se o ângulo θ for maior ou igual a 150° e superhidrofílica se este mesmo ângulo for menor ou igual a 30° . No caso das superfícies superhidrofóbicas, a bolha de água formada sobre elas é quase que perfeitamente esférica. Já em superfícies superhidrofílicas, a gota de água fica que praticamente toda distribuída na superfície (LAFUMA, 2003). Dessa forma, quanto maior o ângulo de contato (θ) mais hidrofóbica é a superfície analisada, neste caso, as membranas e blendas sintetizadas.

Foi então examinada a superfície de cada amostra em triplicata e em três regiões distintas da mesma membrana e obteve os seguintes resultados apresentados na Tabela 6.1.

TABELA 6.1 - Ângulos de Contato referente aos aspectos de Molhabilidade Superficial de cada amostra de membrana e blendas sintetizadas.

Amostras	θ (°)
1 PEAD Puro	93,9
2 PE-g-AM Puro	76,4
3 PEAD + PE-g-AM 1%	79,1
4 PEAD + PE-g-AM 3%	90,0
5 PEAD + PE-g-AM 5%	78,1
6 PEAD + PE-g-AM 10%	79,3
7 PEAD + PE-g-AM 1% + Al	83,5
8 PEAD + PE-g-AM 3% + Al	76,1
9 PEAD + PE-g-AM 5% + Al	78,7
10 PEAD + PE-g-AM 10% + Al	89,0
11 PEAD Puro + Al	86,1
12 PE-g-AM Puro + Al	79,3

A natureza predominantemente hidrofóbica da membrana de PEAD puro é observada na Tabela 6.1. Sabe-se, pelos dados da Literatura, que o valor do ângulo de contato (θ) para o PEAD comercial é de 96° (VAN KREVELEN, 1997). Essa hidrofobicidade é importante, para o caso das membranas, porque mantem a estabilidade do material frente as soluções aquosas que serão expostas e também não as dissolvem em tempo muito curto.

Comparando-se a membrana de PEAD puro com a sintetizada com o mesmo material, mas carregada com aluminato de sódio e incorporada com fosfato de alumínio sem a presença de PE-g-AM, houve uma pequena diminuição na hidrofobicidade do material, isso deve-se a presença dos grupos polares incorporados na superfície do material. Comparando-se agora, as membranas sintetizadas somente com o material puro, nota-se que àquelas de PE-g-AM são bem mais hidrofílicas que às de PEAD, devido aos grupos de carbonilas e de íons carboxilatos presentes na superfície das membranas graftizadas.

Entretanto, os dados da Tabela 6.1 não apresentam uma relação linear com a presença ou ausência de aluminato ou de aluminofosfatos, bem como o

acrécimo na proporção de PE-g-AM para a construção das blendas. Logo, os dados da Tabela 6.1 sugerem a heterogeneidade que cada membrana ou blenda, carregada ou não apresenta. Assim na mesma membrana, há regiões mais hidrofóbicas ou mais hidrofílicas que outras. A Figura 6.2 abaixo ilustra essa variação de Molhabilidade Superficial de uma amostra em relação a outra e o Desvio Padrão que em cada uma ocorreu.

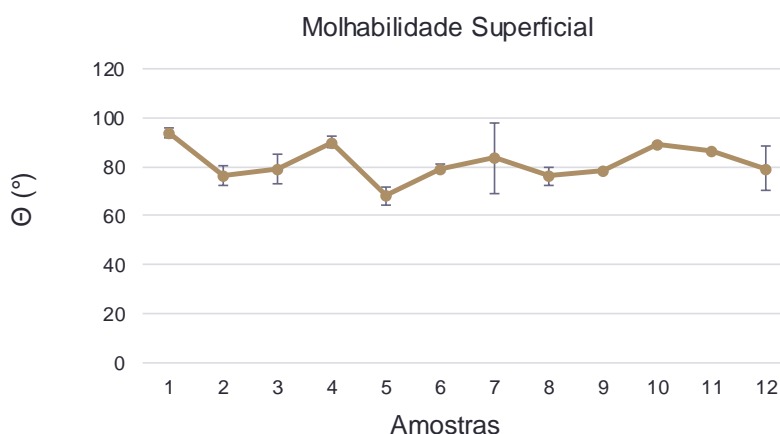


FIGURA 6.2 - Comportamento da Molhabilidade Superficial das membranas e blendas obtidas.

O Desvio Padrão observado na figura acima, indica mais uma vez a heterogeneidade em função da hidrofílicidade e hidrofobicidade de cada amostra.

6.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

As membranas obtidas foram avaliadas quanto à sua estrutura química antes e após as modificações químicas em um espectrofotômetro FTIR com acessório de reflectância total atenuada (ATR), em função da espessura das amostras. Foram realizadas 32 varreduras na faixa de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ a uma resolução de 4 cm^{-1} à temperatura ambiente. Com a análise, foi possível identificar a presença dos grupos de anidrido maleico existentes na blenda e as funcionalidades decorrentes da incorporação de aluminatos e aluminofosfatos em algumas membranas e blendas sintetizadas.

A Figura 6.3 abaixo mostra o espectro infravermelho comparando as membranas de PEAD, PE-g-AM e destes dois materiais carregados com aluminato de sódio e incorporado com fosfato de alumínio.

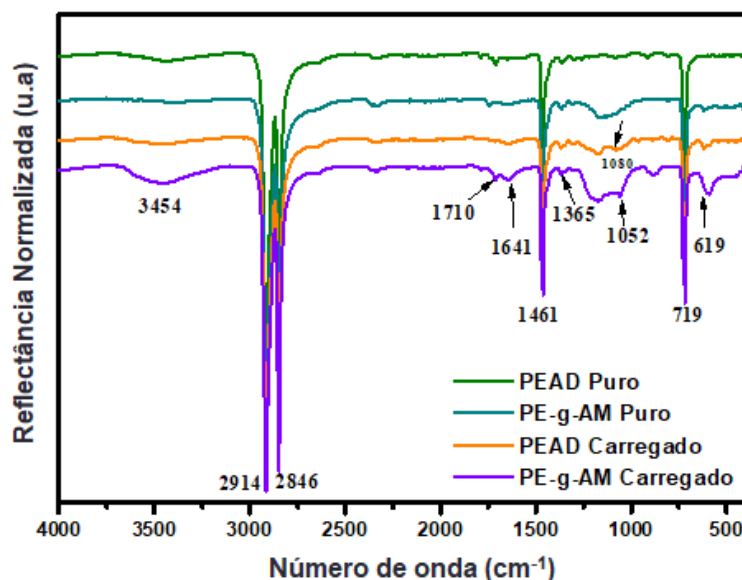


FIGURA 6.3 - Espectro de Infravermelho comparando as bandas obtidas entre as membranas puras e carregadas analisadas.

Pela Tabela 6.2 abaixo, pode-se observar que as bandas em 719, 1461, 2846 e 2914 cm⁻¹ são características de bandas atribuídas ao polietileno. As bandas em 619, 1052 e 1080 cm⁻¹ indicam a presença de alumínio nas membranas de PEAD carregado e de PE-g-AM também carregado, evidenciando assim que houve realmente a hidrólise dos grupos anidridos maleicos e incorporação de grupos alumínio na superfície da membrana. As bandas em 1365, 1641 e 1710 cm⁻¹ mostram a presença de grupos C=O e COO⁻ na constituição das membranas poliméricas graftizadas analisadas.

TABELA 6.2 - Regiões de vibração, deformação e estiramento no infravermelho correspondentes a constituintes das membranas analisadas.

N° de onda (cm⁻¹)	Vibrações correspondentes
3454	Estiramentos de grupos OH associados por ligações de hidrogênio.
2914 2846	Estiramento C-H (CH ₂ e CH ₃) de grupos alifáticos.
1710	Estiramento C=O de COOH (ácido carboxílico)
1641	Estiramento C=O de COOR (éster)
1365	Estiramento C=O de COO ⁻ (ion carboxilato).
1461 719	Vibrações de grupos CH ₂ com deformação angular de cadeia.
1080 1052	Deformação angular referente à estrutura Al-O-Al
619	Estiramento dos grupos Al-O

Comparando os espectros obtidos de todas as blendas não carregadas, ilustrados na Figura 6.4, observa-se a ausência das vibrações correspondentes ao alumínio, confirmando a não incorporação deste elemento nestes materiais. Note que há uma ligeira variação na intensidade das bandas comparando o espectro de cada amostra. Isso deve-se ao fato de as blendas analisadas estarem com espessuras diferentes. Quanto maior a espessura da membrana, maior o caminho óptico que o feixe de luz deve percorrer para realizar a análise, logo menor será a intensidade da banda.

No caso da Figura 6.4, os espectros denotam somente as bandas características correspondentes ao PEAD e as bandas correspondentes aos grupamentos C=O, COOH e COO⁻, como já discutido anteriormente.

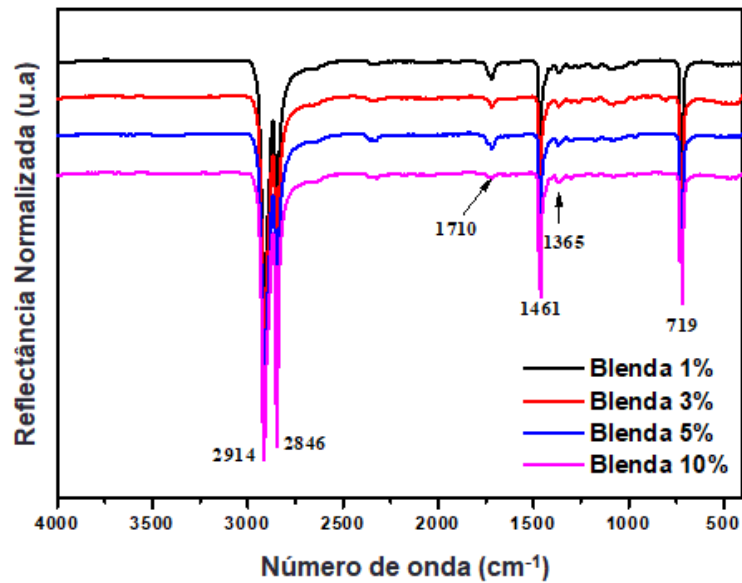


FIGURA 6.4 - Espectro de Infravermelho comparando as bandas obtidas entre as blendas não-carregadas analisadas.

Considerando que todas as membranas exibiram regiões distintas em sua constituição, uma fase transparente e outra fase esbranquiçada, como mostrada na FIGURA 6.1, as fases esbranquiçadas foram aqui chamadas de regiões opacas. A Figura 6.5 a seguir, demonstra os espectros de infravermelho das blendas carregadas nas proporções 1, 3, 5 e 10% de PE-g-AM carregadas com aluminato de sódio e incorporadas com fosfato de alumínio em suas fases opaca e transparente, respectivamente.

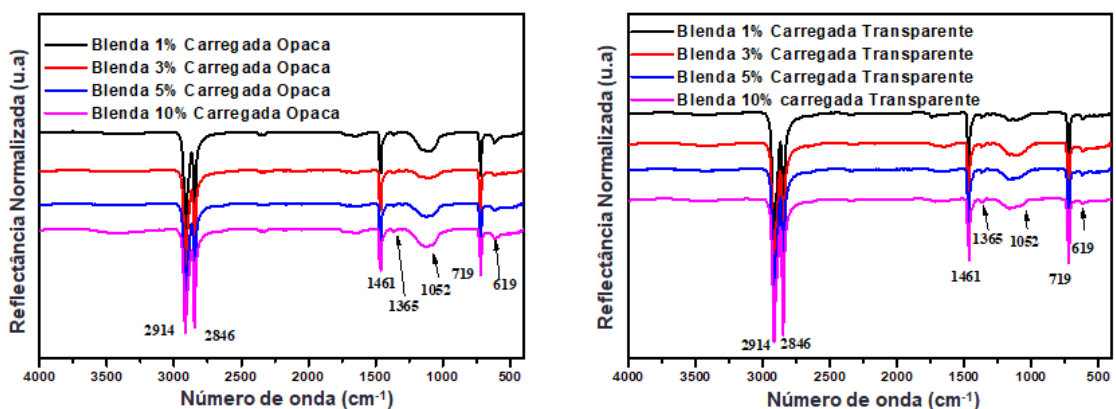


FIGURA 6.5 - Espectro de Infravermelho comparando as bandas obtidas entre as blendas carregadas analisadas em suas fases opacas e transparentes.

Percebe-se que, ao contrário da Figura 6.4, a Figura 6.5 mostra as bandas correspondentes às vibrações de Al, indicando que foi incorporado este elemento nesta classe de blendas sintetizadas.

6.3 - Difração de Raio X (DRX)

Foi avaliada a presença ou variação de fases cristalinas e amorfas nas membranas obtidas, bem como a variação da distância entre as camadas (distância interplanar) dessas membranas, sendo calculado pela Lei de Bragg.

$$N\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{eq.6.1})$$

onde n é o plano de átomos identificados por números inteiros (ordem de difração), d é a distância entre a camada de átomos (distância interplanar), λ é o comprimento de onda da radiação de cobre incidente ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) e θ é o ângulo de difração.

O grau de cristalinidade foi calculado com a deconvolução dos difratogramas obtidos, empregando-se a aproximação para a função de *Lorentz*.

$$Xc(\%) = \frac{\Sigma A_{cristalina}}{\Sigma(A_{cristalina} + A_{amorfa})} \times 100 \quad (\text{eq.6.2})$$

A Figura 6.6 mostra o difratograma obtido entre as amostras das membranas de PEAD e PE-g-AM, puro e carregado.

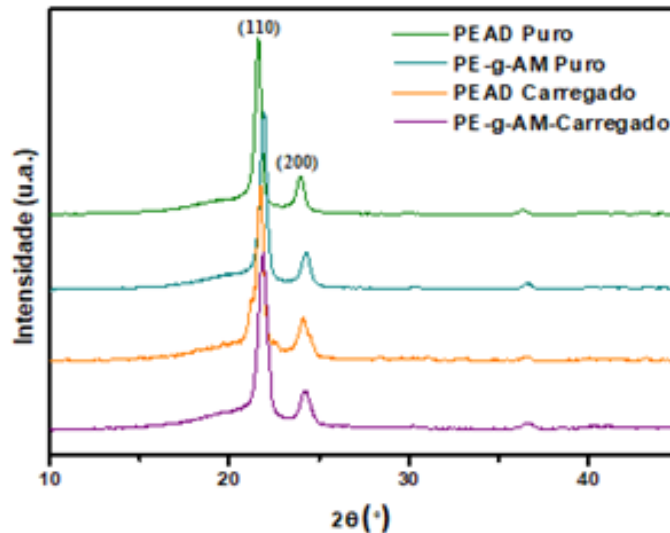


FIGURA 6.6 - Difratoograma de Raio-X comparando as quatro membranas sintetizadas, carregadas e não carregadas.

Observa-se que os picos apresentados no difratograma acima, representam os planos (110) e (200), simultaneamente, característicos da estrutura cristalina do polietileno e derivados deste polímero. Usualmente o polietileno possui uma estrutura cristalina caracteristicamente ortorrômbica, indicada por esses planos. E a intensidade de cada pico estão relacionadas com grau de cristalinidade de cada material analisado.

Para a membrana de PEAD Puro, o ângulo de difração (2θ) obtido foi de $21,49^\circ$. Para a de PE-g-AM Puro o ângulo foi de $21,55^\circ$, já para as membranas de PEAD e PE-g-AM, respectivamente, carregadas com aluminatos e aluminofosfatos, os ângulos obtidos foram de $21,55^\circ$ e $21,59^\circ$. Note que comparando as membranas de PEAD puras e carregadas houve um pequeno deslocamento para ângulos maiores, além disso, o grau de cristalinidade também aumentou comparando essas duas membranas. O mesmo ocorreu entre as membranas de PE-g-AM puras e carregadas. Estes comportamentos podem ser atribuídos à presença de materiais inorgânicos em cada membrana e a interação destes com o material polimérico. Em contra partida, é observado que não houve uma variação significativa na distância interplanar que altere a estrutura morfológica das amostras. A Tabela 6.3 a seguir, mostra os valores de grau de

crystalinidade ($X_c\%$), ângulos de difração das principais reflexões cristalinas (2θ) e a distância interplanar (d) de cada membrana analisada.

TABELA 6.3 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das membranas de PEAD e PE-g-AM puros e carregados.

Amostras	$X_c\%$	2θ	$d(\text{Å})$
PEAD Puro	43	$21,49^\circ$	4,13
PE-g-AM Puro	38	$21,55^\circ$	4,12
PEAD Carregado	47	$21,55^\circ$	4,12
PE-g-AM Carregado	46	$21,59^\circ$	4,11

No caso das blendas carregadas com aluminatos e aluminofosfatos, em suas regiões opacas e transparentes, não houve variação significativa no ângulo de difração entre as amostras analisadas. O mesmo foi observado com os valores das distâncias interplanares, tanto nas regiões opacas como nas transparentes. Em contrapartida, o grau de cristalinidade das blendas em suas fases opacas diminuiu com o aumento da proporção de polímero graftizado em sua constituição. Já em suas fases transparentes, foi observado o inverso, o grau de cristalinidade aumentou com a proporção de PE-g-AM em sua constituição.

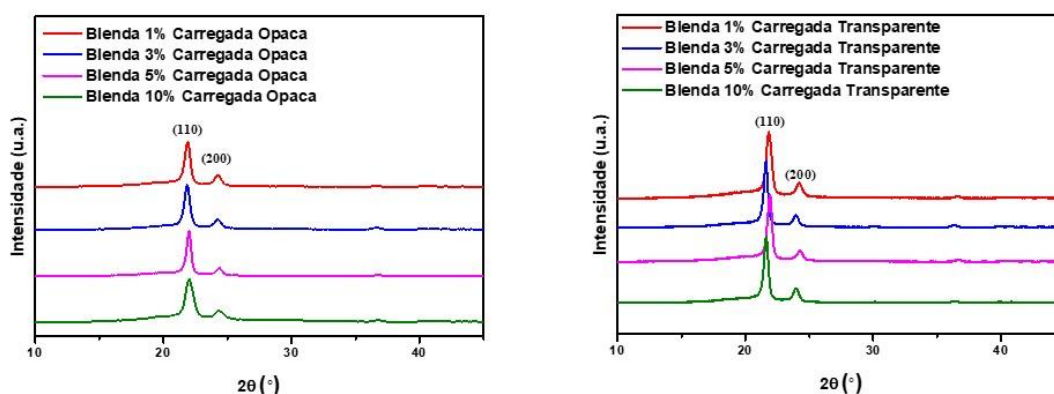


FIGURA 6.7 - Difratoograma comparando as quatro blendas sintetizadas carregadas nas regiões opacas e transparentes.

A Figura 6.7 acima, ilustra os difratogramas de raio-X obtidos das regiões opacas e transparentes, das blendas carregadas com Al, em suas proporções de 1, 3, 5 e 10% de polímero graftizado. E as tabelas abaixo (Tabela 6.4 e Tabela 6.5)

mostram os valores obtidos de grau de cristalinidade, ângulo de difração e distância interplanar das amostras analisadas.

TABELA 6.4 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas carregadas nas regiões opacas.

Amostras	$X_c\%$	2θ	$d(\text{Å})$
Blenda 1% Carregada Opaca	44	21,52°	4,13
Blenda 3% Carregada Opaca	42	21,52°	4,13
Blenda 5% Carregada Opaca	41	21,53°	4,13
Blenda 10% Carregada Opaca	35	21,53°	4,13

TABELA 6.5 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas carregadas nas regiões transparentes.

Amostras	$X_c\%$	2θ	$d(\text{Å})$
Blenda 1% Carregada Transparente	43	21,53°	4,13
Blenda 3% Carregada Transparente	45	21,52°	4,13
Blenda 5% Carregada Transparente	46	21,55°	4,12
Blenda 10% Carregada Transparente	47	21,54°	4,12

As blendas não incorporadas com aluminatos e aluminofosfatos não apresentaram diferença significativa nos valores de ângulo de difração, comparando as duas regiões, opaca e transparente, na mesma amostra. O mesmo foi observado para os valores de distância interplanar. Já os valores de grau de cristalinidade, comparando uma região e outra na mesma blenda, apresentou uma ligeira variação, mostrando uma leve diminuição da fase opaca para a transparente, exceto no caso da blenda com 10% de material graftizado em sua constituição, que houve um aumento discreto da fase opaca para a fase transparente da amostra. A Tabela 6.6 e a Tabela 6.7 mostram claramente estes valores, de acordo com o difratograma de raio-X obtido, ilustrado na Figura 6.8.

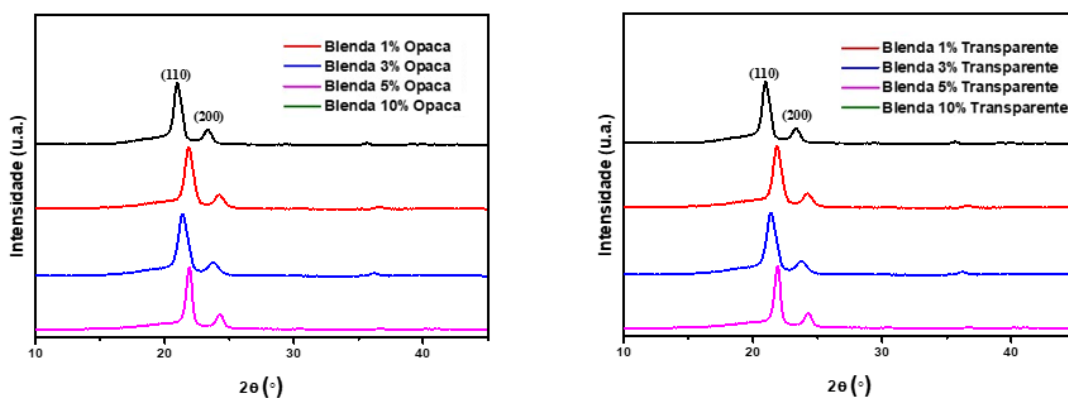


FIGURA 6.8 - Difratoograma comparando as quatro blendas sintetizadas não carregadas.

TABELA 6.6 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas não-carregadas da região opaca.

Amostras	$X_c\%$	2θ	$d(\text{Å})$
Blenda 1%	53	20,99°	4,23
Blenda 3%	49	21,78°	4,08
Blenda 5%	51	21,20°	4,19
Blenda 10%	44	22,03°	4,03

TABELA 6.7 - Valores de Grau de Cristalinidade ($X_c\%$), Ângulos de Difração (2θ) e Distância Inteplanar (d) das blendas não-carregadas da região transparente.

Amostras	$X_c\%$	2θ	$d(\text{Å})$
Blenda 1%	51	20,99°	4,23
Blenda 3%	48	21,80°	4,08
Blenda 5%	49	21,21°	4,19
Blenda 10%	46	22,03°	4,03

Note que não foi observado algum acréscimo ou decréscimo linear do grau de cristalinidade em função do aumento ou diminuição da proporção de PE-g-AM no material. Entretanto, em todas as membranas sendo elas blendas carregadas ou não, foi verificado que a adição de aluminatos e aluminofosfatos e de PE-g-AM, nas proporções definidas, alterou o grau de cristalinidade do material.

6.4 - Calorimetria de Varredura Exploratória (DSC)

Foram obtidos os valores das temperaturas de fusão cristalina e das entalpias de fusão em função da presença ou não das modificações químicas das membranas. Os valores de grau de cristalização ($X_c\%$) foram adquiridos pela razão entre a média das entalpias de fusão de cada amostra e do valor teórico para o PEAD 100% cristalino ($\Delta_{100\%} = 293 \text{ j/g}$), (VAN KREVELEN, 1997).

TABELA 6.8 - Valores de Pontos de Fusão Cristalina e de Entalpias de Fusão em regiões distintas de cada membrana.

Amostra	Ponto de Fusão (°C)			Entalpia ΔH (J/g)		
	1	2	3	1	2	3
Região	Opaca	Intermediária	Transparente	Opaca	Intermediária	Transparente
PEAD Puro	130,7	131,1	130,5	143,6	140,0	141,1
PEAD Carregado	134,7	130,9	132,4	107,7	90,16	112,4
PE-g-AM Puro	131,3	132,4	131,4	199,5	167,6	171,6
PE-g-AM Carregado	131,1	134,4	133,3	199,5	167,6	171,6
Blenda 1%	136,9	134,2	135,1	117,0	126,1	127,1
Blenda 3%	129,7	132,5	131,2	114,8	125,8	106,6
Blenda 5%	135,3	138,5	135,0	103,7	113,3	105,7
Blenda 10%	133,4	132,6	133,6	125,5	123,8	122,7
Blenda 1% Carregada	130,0	138,6	133,9	198,3	181,8	136,1
Blenda 3% Carregada	134,3	134,9	135,7	116,7	122,2	158,6
Blenda 5% Carregada	135,3	138,5	135,0	155,4	130,0	127,3
Blenda 10% Carregada	133,4	132,6	133,6	156,9	134,7	135,6

A Tabela 6.8 acima, apresenta os valores de ponto de fusão cristalina e os de entalpia de fusão das amostras, retiradas de três regiões distintas de cada membrana: região opaca, região intermediária e região transparente, respectivamente. Note que, deslocando-se de uma região para as outras há uma pequena variação entre os valores de temperatura de fusão e de entalpia. Isso

comprova que as características físicas e morfológicas de uma determinada região de cada amostra, bem como a modificação química, no que se refere a incorporação com Al, daquelas blendas e membranas que receberam esse metal com a finalidade de aumentar a polaridade do material, alteram as propriedades físico-químicas do material. Assim, a rugosidade de uma região específica de uma determinada amostra, a quantidade de Al que foi possível impregnar na superfície do material naquela região e também a quantidade de polímero graftizado existente em cada fase analisada, pode ser responsável pela variação dos valores obtidos.

TABELA 6.9 - Valores da Média dos Pontos de Fusão Cristalina, da Média dos Valores de Entalpias de Fusão e Valores do Grau de Cristalização calculado para cada membrana.

Amostra	Média dos Pontos de Fusão (°C)	Média das Entalpias ΔH (J/g)	X_c%
PEAD Puro	130,77	141,57	48,32
PEAD Carregado	132,67	159,50	54,44
PE-g-AM Puro	131,70	103,42	35,30
PE-g-AM Carregado	132,93	179,57	61,29
Blenda 1%	135,40	123,40	42,12
Blenda 3%	131,13	115,73	39,50
Blenda 5%	136,27	107,57	36,71
Blenda 10%	133,20	124,00	42,32
Blenda 1% Carregada	134,17	172,07	58,73
Blenda 3% Carregada	134,97	132,50	45,22
Blenda 5% Carregada	136,27	137,57	46,95
Blenda 10% Carregada	133,20	142,40	48,60

Considerando que o ponto de fusão cristalino teórico para o PEAD comercial está em torno de 132,0°C e comparando-se este valor com a média dos valores dos pontos de fusão obtidos pela análise, descritos na Tabela 6.9, supõe-se que não há uma variação significativa entre o valor teórico de temperatura de fusão do PEAD e os apresentados nos resultados. Entretanto, essas disparidades

entre os valores teórico e prático, são consequências das alterações e modificações físicas e químicas que foram realizadas nos materiais neste trabalho. Além disso, a Tabela 6.9 indica que o grau de cristalização calculado se aproxima daqueles valores obtidos pela deconvolução dos difratogramas de raio-X avaliados. Considerando os valores de porcentagem de cristalização encontrados na literatura, o PEAD é um polímero com alto grau de cristalização, de 75% a 95% (CANEVAROLO, 2010). Contudo, os valores encontrados e apresentados na Tabela 6.9 estão abaixo do mínimo apontado pela literatura. Isso pode ser explicado mais uma vez pelas condições físicas e químicas que estes polímeros foram expostos no decorrer deste trabalho.

Ainda na Tabela 6.9, nota-se que o grau de cristalização entre a membrana de PE-g-AM puro e a membrana de mesmo material carregada, tem uma diferença de quase o dobro neste valor de cristalização. Essa diferença se dá em razão da presença do aluminato na constituição da membrana, que atua como agente nucleante influenciando no aumento da porcentagem de cristalização do material. Note que as amostras carregadas com Al possuem essa porcentagem maior comparando as mesmas amostras, porém sem a incorporação do Al em sua constituição.

6.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas e blendas sintetizadas foram avaliadas pela variação da massa de cada amostra em função do acréscimo de temperatura programada no tempo. Esta estabilidade é estudada pela temperatura de decomposição inicial (T_{onset}) que corresponde a extrapolação inicial do evento térmico, pela temperatura de pico (T_{peak}) que é o período de maior variação da massa e pela temperatura final (T_{endset}) que apresenta o final do evento térmico.

A Figura 6.9 mostra que uma única etapa de perda de massa foi observada tanto para as membranas de PEAD Puro como para as de mesmo material, porém

carregadas com Al. O mesmo ocorreu para as membranas de PE-g-AM puro e também carregado.

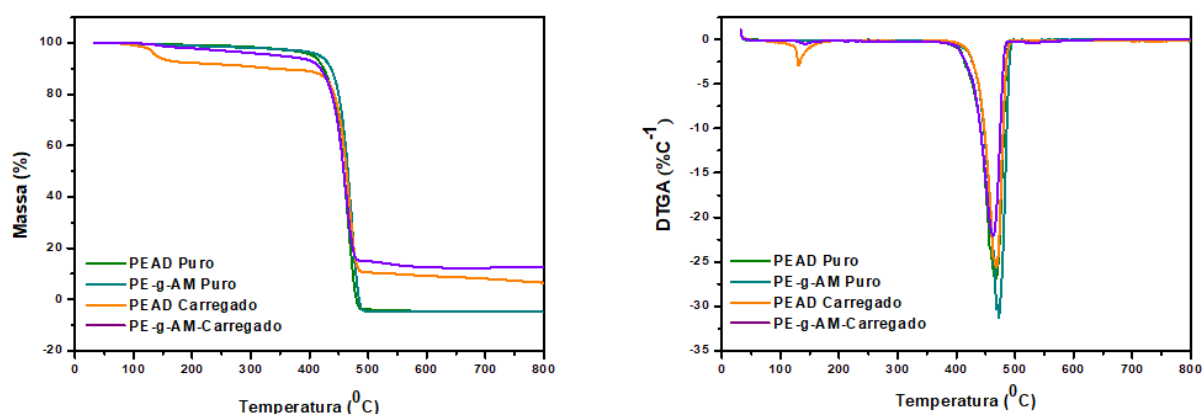


FIGURA 6.9 - Curva Termogravimétrica e Curva Termogravimétrica Diferencial das membranas PEAD Puro, PE-g-AM Puro, PEAD Carregado e PE-g-AM Carregado, respectivamente.

Como mostra a Tabela 6.10, para a membrana de PE-g-AM carregada com Al, a perda de massa se inicia em 438,50°C e termina em 484,77°C, isso significa que comparando o comportamento térmico desta membrana com as demais analisadas nas curvas termogravimétricas acima, esta membrana apresenta a menor estabilidade. Em contrapartida, as membranas de PE-g-AM sem a presença de Al em sua constituição, possui as maiores temperaturas de decomposição inicial (T_{onset}), a maior temperatura de pico (T_{peak}) e a maior temperatura final de decomposição (T_{endset}), respectivamente, demonstrando ser a membrana de maior estabilidade entre as analisadas. Comparando as membranas de PEAD pura com as de mesmo material polimérico, mas carregadas com Al, estas que possuem aluminatos e aluminofosfatos em sua constituição apresentaram uma estabilidade ligeiramente maior que as de PEAD puro.

TABELA 6.10 - Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa das membranas analisadas.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)
PEAD Puro	449,90	467,00	491,45
PEAD Carregado	451,10	468,00	491,04
PE-g-AM Puro	456,30	472,40	494,62
PE-g-AM Carregado	438,50	462,50	484,77

Comparando agora as blendas não carregadas com aluminatos e aluminofosfatos, pela Figura 6.10, nota-se que mais uma vez a degradação acontece em uma única etapa e as blendas que possuem a maior proporção de PE-g-AM em sua composição, apresentam uma estabilidade ligeiramente menor comparada com as outras analisadas, exibindo uma T_{onset} de 452,80°C.

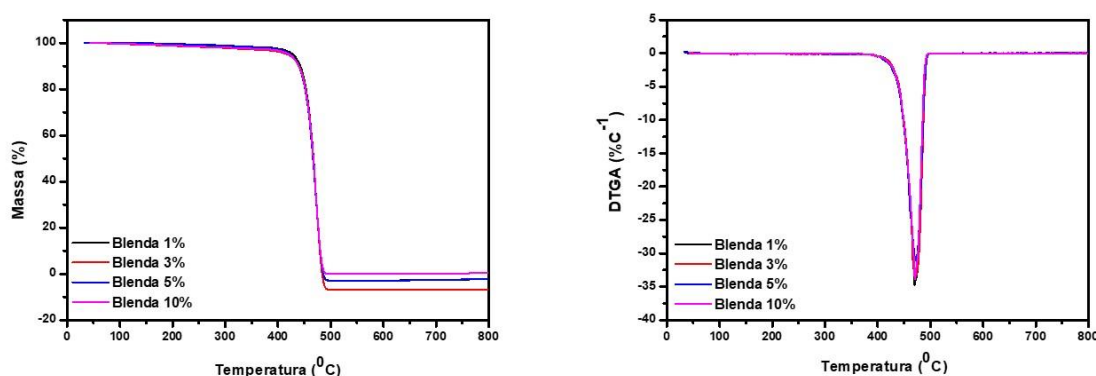


FIGURA 6.10 - Curva Termogravimétrica e Curva Termogravimétrica Diferencial das blendas 1%, 3%, 5% e 10%, respectivamente, de PE-g-AM em sua constituição.

Veja que, pelos dados de T_{onset} obtidos na Tabela 6.11, é sugerido que quanto maior a proporção de PE-g-AM na constituição da blenda, menor é sua estabilidade.

TABELA 6.11 - Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa das blendas não carregadas analisadas.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)
Blenda 1%	459,60	470,10	494,51
Blenda 3%	458,30	472,80	494,83
Blenda 5%	454,80	472,50	494,50
Blenda 10%	452,80	470,70	492,47

Já as blendas 1%, 3%, 5% e 10% de PE-g-AM carregadas com Al, apresentaram um comportamento inverso das não carregadas, como é ilustrado na Figura 6.11.

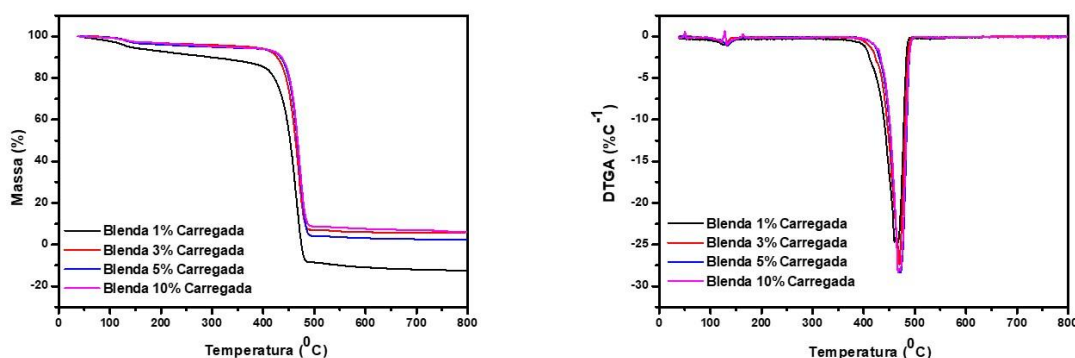


FIGURA 6.11 - Curva Termogravimétrica e Curva Termogravimétrica Diferencial das blendas 1%, 3%, 5% e 10%, respectivamente, de PE-g-AM em sua constituição, carregadas com Al.

É possível ressaltar que o aumento da proporção de PE-g-AM nas blendas, associado a incorporação de aluminatos e aluminofosfatos em suas composições, ocasionaram a um aumento na T_{onset} das amostras analisadas. Assim, a Tabela 6.12 juntamente com os termogramas analisados acima, sugerem um aumento linear de estabilidade das blendas da menor para a maior proporção de PE-g-AM em função do PEAD constituinte de cada blenda avaliada.

TABELA 6.12 - Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa das blendas carregadas com Al analisadas.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	T_{endset} (°C)
Blenda 1% Carregada	449,40	466,40	488,09
Blenda 3% Carregada	451,50	469,90	490,87
Blenda 5% Carregada	459,70	471,60	493,78
Blenda 10% Carregada	460,10	467,30	493,27

A Tabela 6.13 a seguir, exibe a classificação de estabilidade considerando todas as membranas sintetizadas neste trabalho, incluindo as blendas carregadas ou não, de acordo com o acréscimo da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}).

TABELA 6.13 - Valores das temperaturas de decomposição inicial, temperaturas de pico e temperaturas finais de perda de massa de todas as membranas e blendas sintetizadas.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	T_{endset} (°C)
PE-g-AM Carregado	438,50	462,50	484,77
Blenda 1% Carregada	449,40	466,40	488,09
PEAD Puro	449,90	467,00	491,45
PEAD Carregado	451,10	468,00	491,04
Blenda 3% Carregada	451,50	469,90	490,87
Blenda 10%	452,80	470,70	492,47
Blenda 5%	454,80	472,50	494,5
PE-g-AM Puro	456,30	472,40	494,62
Blenda 3%	458,30	472,80	494,83
Blenda 1%	459,60	470,10	494,51
Blenda 5% Carregada	459,70	471,60	493,78
Blenda 10% Carregada	460,10	467,30	493,27

Dessa forma, é possível observar que a blenda possuindo 10% de PE-g-AM carregada com Al é a amostra mais estável comparada com as demais membranas analisadas e a membrana de PE-g-AM é a menos estável. É possível ver também

que não há uma ordem de classificação linear de estabilidade que engloba todos os grupos avaliados, ou seja, não é possível dizer que as membranas de PEAD e de PE-g-AM puras e carregadas são menos ou mais estáveis que as blendas carregadas ou não ou assim por diante. Todas possuem um grau de estabilidade relativamente iguais ou muito próximos, segundo os valores obtidos de T_{onset} , se distinguindo apenas as membranas das extremidades da Tabela 6.13. Isso sugere mais uma vez a heterogeneidade das membranas sintetizadas, regiões aleatórias na mesma membrana com mais ou menos fases amorfas e cristalinas, enxertos de PE-g-AM e Al incorporado nas membranas.

6.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de raio X (MEV- EDX)

Como é mostrado nas imagens a seguir (Figura 6.12), foi observado que as membranas puras de PEAD e de PE-g-AM, possuem uma única fase, a transparente. Foi verificado uma homogeneidade em sua estrutura, sendo que a membrana polimérica graftizada apresenta a formação de alguns cristais em sua superfície. Pelo mapeamento de composição química (Espectro de EDS), foi avaliado que há somente átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio em suas composições, sendo que na membrana de PE-g-AM há uma certa contaminação com potássio. Observa-se que é também identificado a presença de ouro nas amostras, entretanto, a existência deste metal é devido a preparação por metalização de cada amostra por evaporação em ouro que torna possível a realização destas análises. Em todas as membranas aqui sintetizadas, foram feitas varreduras em várias regiões de cada amostra. O resultado obtido é uma média do que foi encontrado e estudado em cada material.

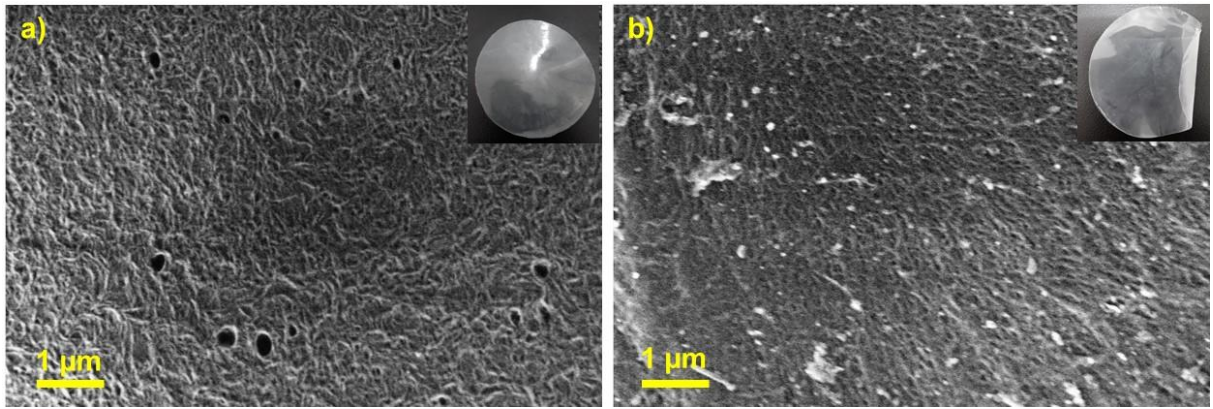


FIGURA 6.12 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies de: a) PEAD Puro e b) PE-g-AM Puro.

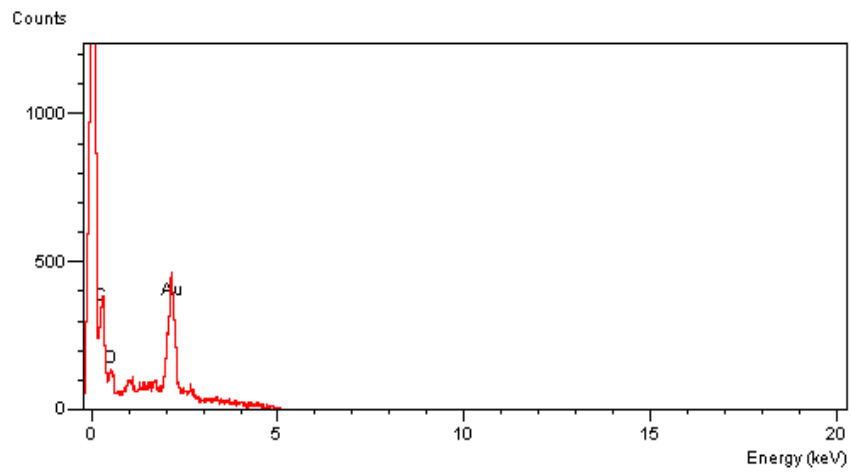


FIGURA 6.13 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PEAD Puro.

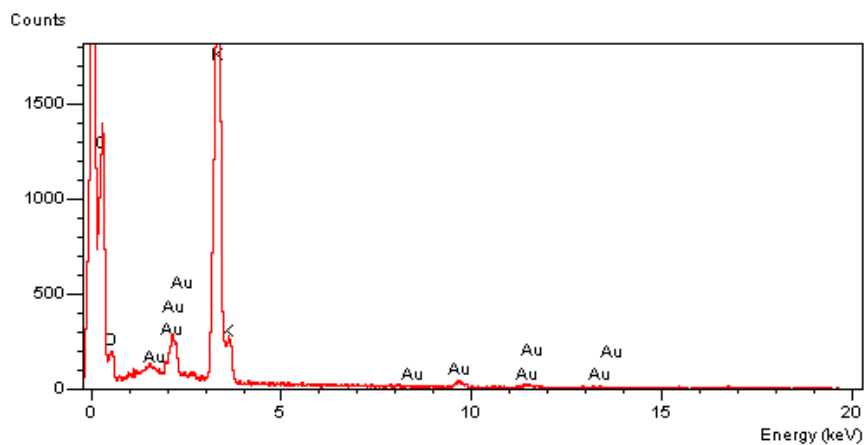


FIGURA 6.14 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PE-g-AM Puro.

Nas membranas de PEAD e de PE-g-AM, ambas carregadas com aluminatos e aluminofosfatos, verifica-se pelo Espectro de EDS (Figura 6.16 e Figura 6.17), que na amostra de PE-g-AM realmente há em suas superfícies a presença de alumínio, isto é, houve então a incorporação de Al na superfície do material polimérico. Entretanto, na amostra de PEAD, não foi observado a presença deste metal. Isso pode ser explicado pelas maiores interações que o PE-g-AM pode oferecer como sítios ativos para receber íons de Al, comparado com as cadeias apolares de PEAD em sua praticamente total constituição. Está claro, pelas imagens das membranas (Figura 6.15), que elas possuem regiões opacas e transparentes e, em suas superfícies, a formação de microcristais com formatos geométricos distintos. Estes, pelos dados obtidos nos espectros, verificam-se que são cristais formados pelo próprio polímero. Apesar de as membranas apresentarem esse aspecto com duas regiões diferentes, em escala microscópica elas possuem estruturas morfológicas bem semelhantes. A diferença é que, em regiões mais transparentes há menos formação de cristais e tem menos aparência rugosa e declives, comparada com as regiões opacas. As imagens de MEV apresentadas a seguir (Figura 6.15) são de uma região mais opaca para a membrana de PEAD e de uma região mais transparente para a membrana de PE-g-AM, ambas carregadas.

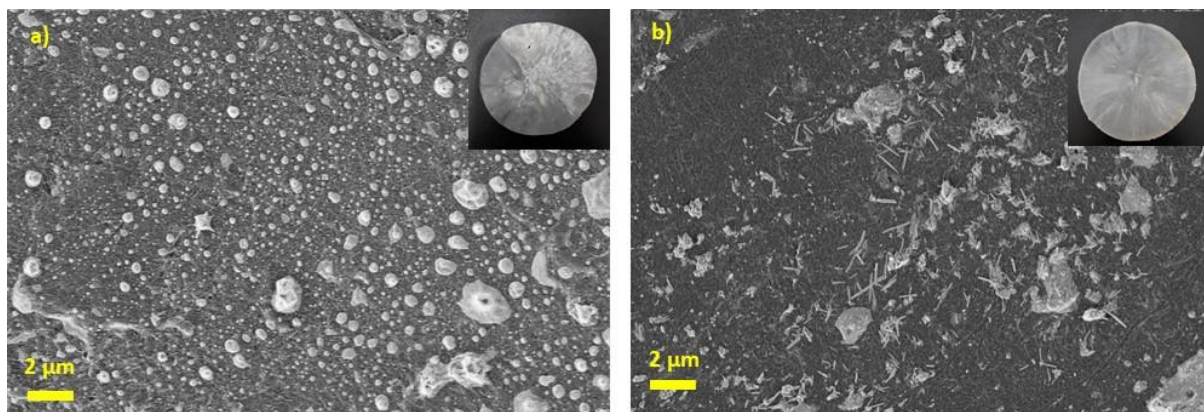


FIGURA 6.15 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies de: a) PEAD Carregado com Al e b) PE-g-AM Carregado com Al.

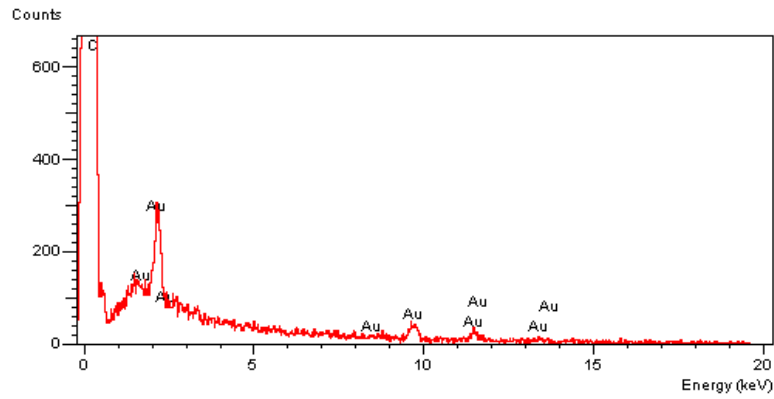


FIGURA 6.16 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PEAD Carregado com Al.

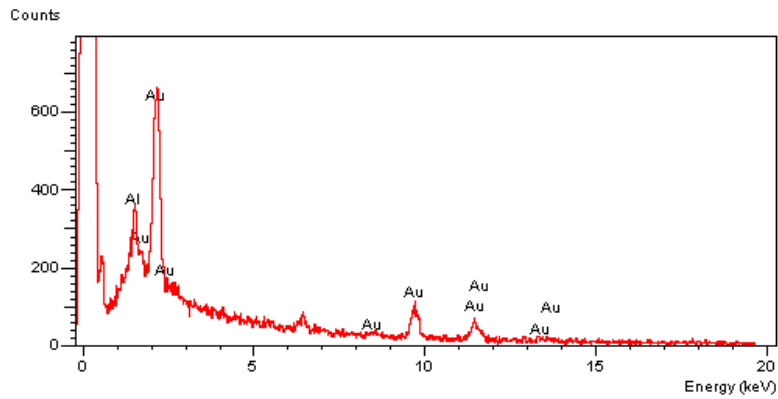


FIGURA 6.17 - Espectro de EDS para as áreas analisadas de PE-g-AM Carregado com Al.

Para as blendas contendo 1%, 3%, 5% e 10% de PE-g-AM, verifica-se pelas imagens de MEV (Figura 6.18), que embora em muito menor quantidade comparada com as membranas carregadas de PEAD e PE-g-AM, há também a formação de microcristais produzidos pelo próprio material polimérico. Todas as imagens apresentadas, foram coletadas de regiões intermitentes da membrana, ou seja, regiões transparentes com fases opacas distribuídas aleatoriamente.

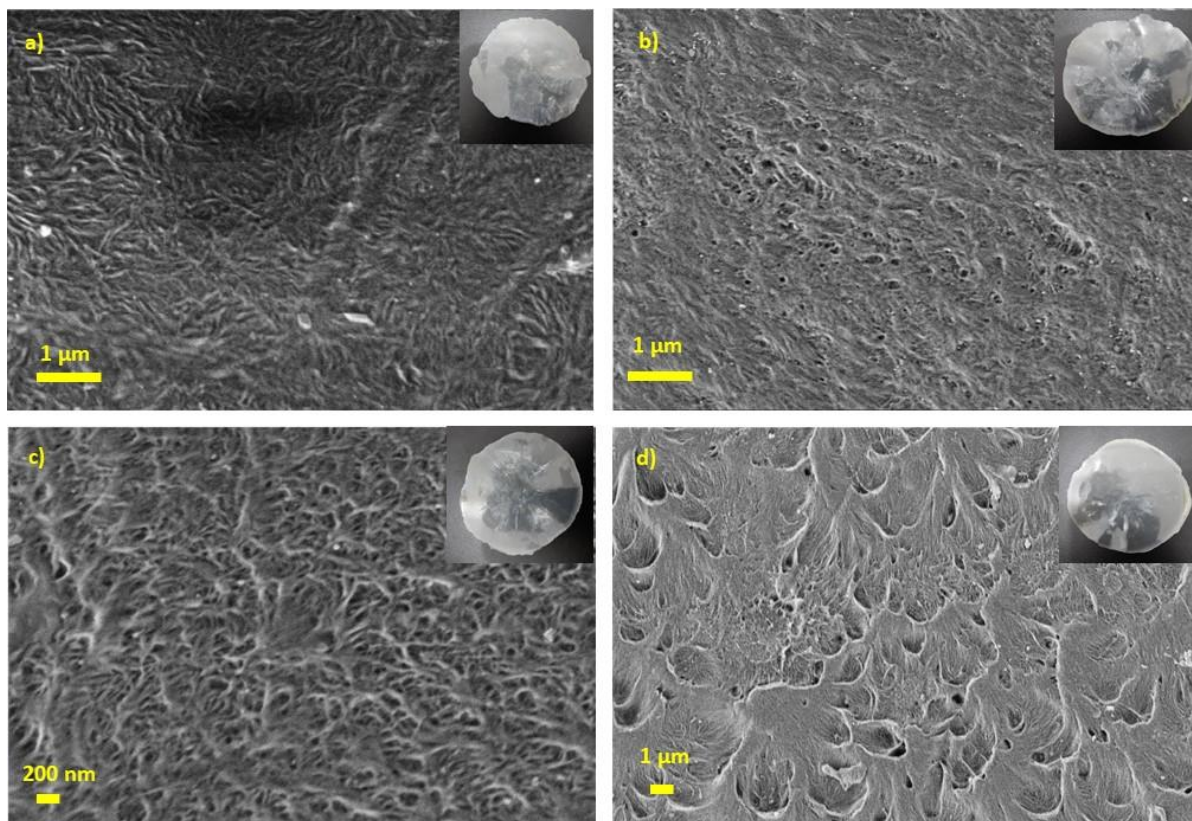


FIGURA 6.18 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de: a) Blenda 1%, b) Blenda 3%, c) Blenda 5% e d) Blenda 10%.

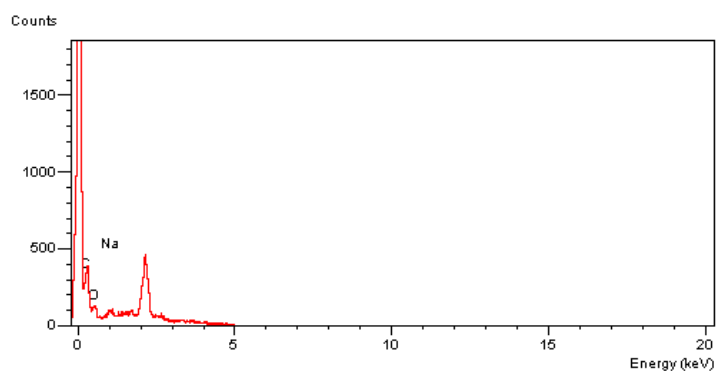


FIGURA 6.19 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 1%.

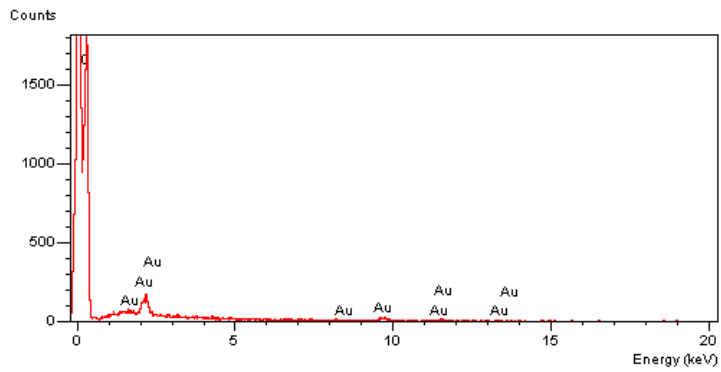


FIGURA 6.20 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 3%.

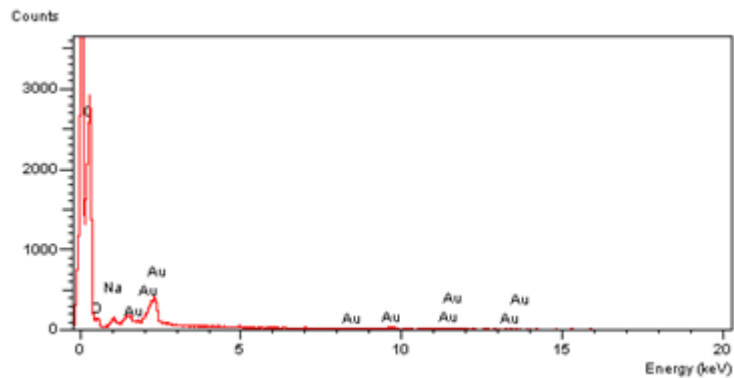


FIGURA 6.21 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 5%.

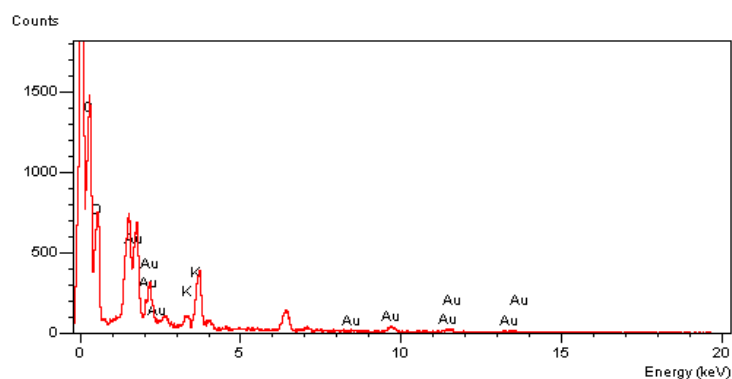


FIGURA 6.22 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas não carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 10%.

Observa-se que não há a presença de alumínio incorporado nas blendas analisadas acima. Pelos espectros de EDS (Figuras 6.19, 6.20, 6.21 e 6.22) é observado que algumas amostras possuem sódio, oriundo de alguma contaminação do manipulador das amostras e potássio, que volta a aparecer na blenda com 10% na proporção de PE-g-AM, o que sugere que este material usado na síntese das membranas, está contaminado por este elemento.

Para as blendas contendo 1%, 3%, 5% e 10% de PE-g-AM incorporadas com aluminatos e aluminofosfatos há formação de microcristais em quase todas as regiões da membrana, sendo mais presentes nas regiões opacas do material, como é visível nas imagens da Figura 6.23. A blenda contendo 10% na proporção de PE-g-AM possui a superfície que mais apresenta rugosidades e declives comparada com as demais analisadas neste grupo.

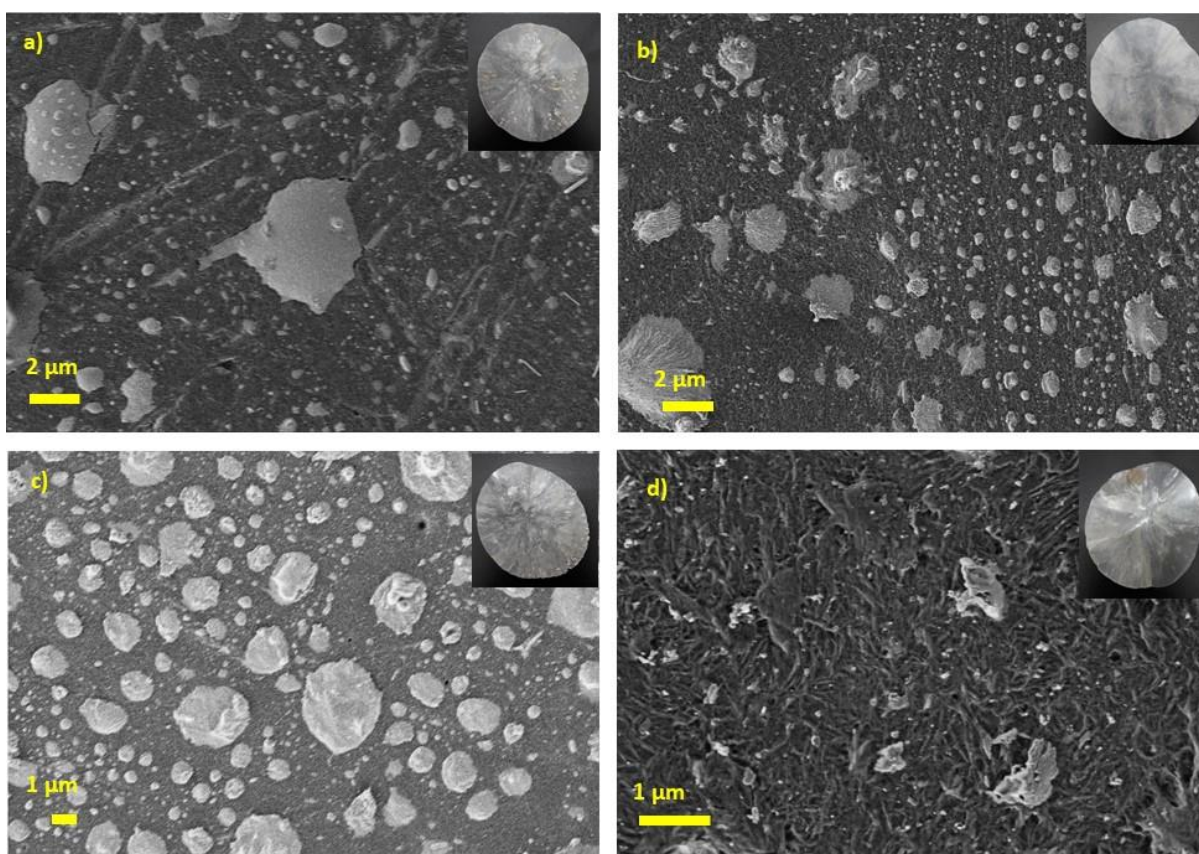


FIGURA 6.23 - Imagens de MEV aumentadas em 30.000 vezes das superfícies das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de: a) Blenda 1%, b) Blenda 3%, c) Blenda 5% e d) Blenda 10%.

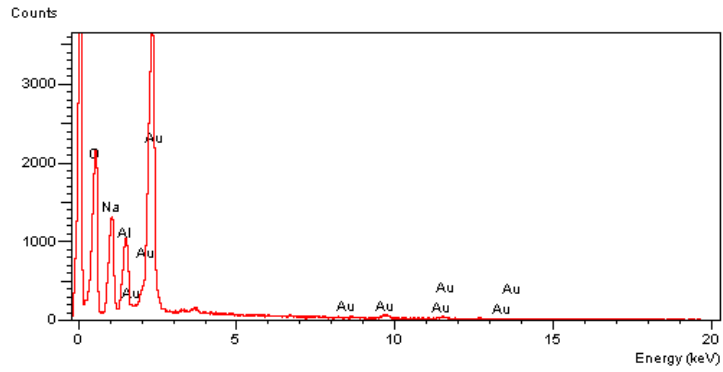


FIGURA 6.24 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 1%.

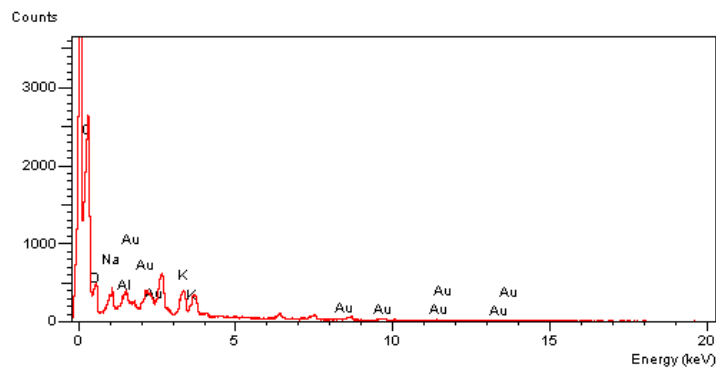


FIGURA 6.25 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 3%.

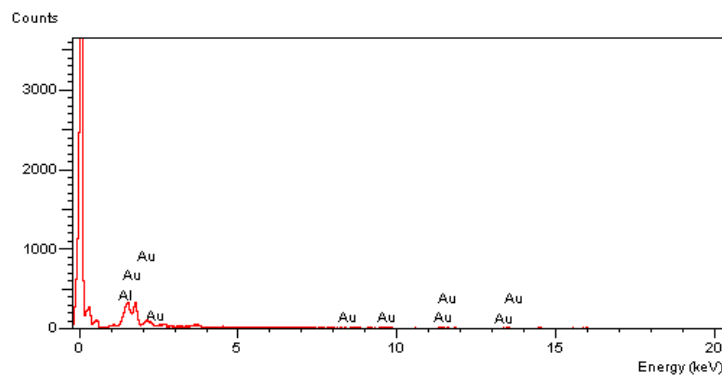


FIGURA 6.26 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 5%.

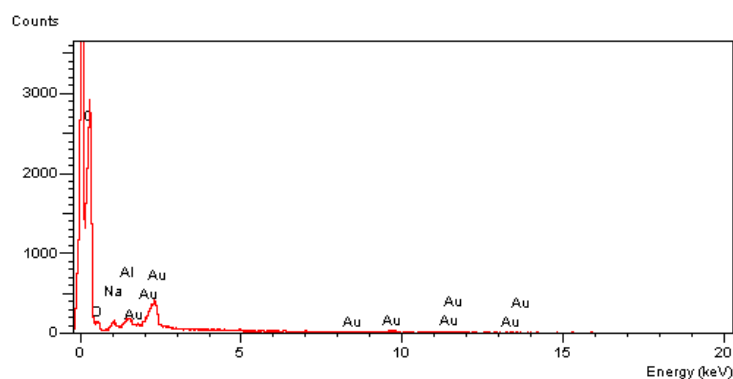


FIGURA 6.27 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das blendas carregadas com Al, nas proporções de PE-g-AM de Blenda 10%.

Note que a adição de aluminatos e aluminofosfatos nas blendas analisadas acima foram incorporados nas superfícies das membranas. Isso é verificado claramente pelos espectros de EDS obtidos ilustrados nas Figuras 6.24, 6.25, 6.26 e 6.27, respectivamente.

Como já discutido, cada uma das 12 membranas aqui sintetizadas, sendo elas blendas ou não, carregadas ou livres de aluminatos e aluminofosfatos, foram imersas em 12 recipientes distintos contendo aproximadamente 15 mL de solução de metal contaminante. Foram feitos três conjuntos de 12 recipientes contendo em cada um deles um tipo de membrana. Cada conjunto corresponde a uma solução distinta de metal pesado: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Após 24 horas de imersão, cada membrana foi avaliada por Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia (EDX) em sua superfície para verificar se houve ou não a adsorção de cada um desses metais contaminantes nas amostras poliméricas.

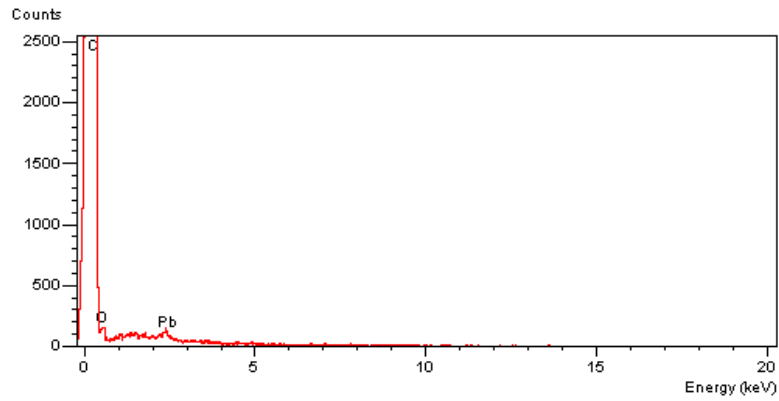


FIGURA 6.28 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD Puro imersas em soluções contendo os metais Pb.

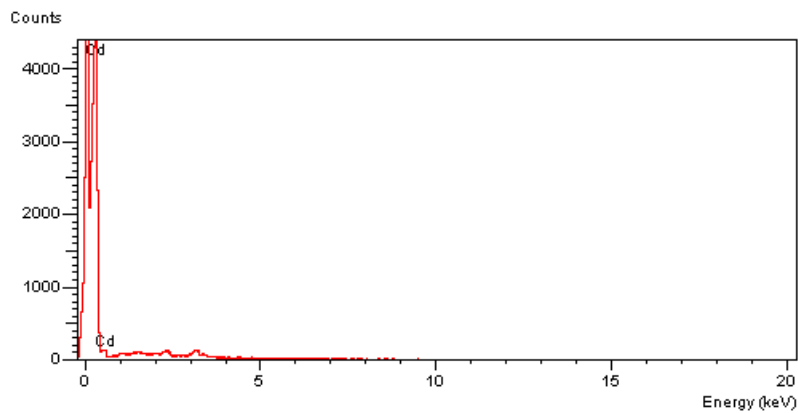


FIGURA 6.29 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD Puro imersas em soluções contendo os metais Cd.

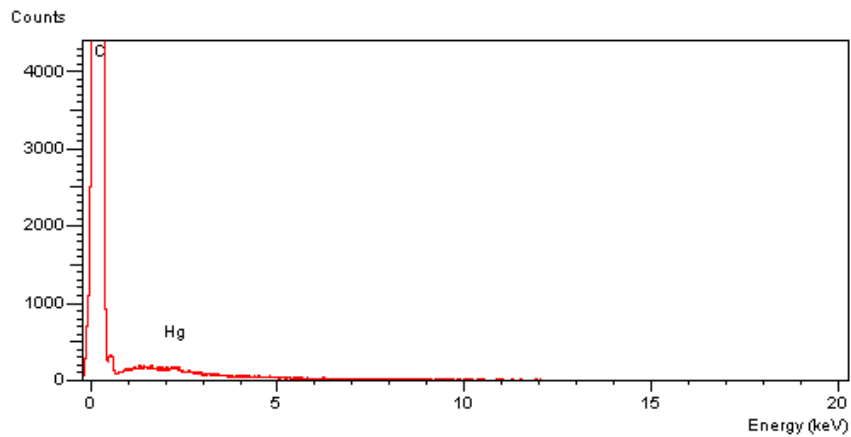


FIGURA 6.30 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD Puro imersas em soluções contendo os metais Hg.

Comparando as três amostras de membranas de PEAD Puro, nota-se que, pelos espectros de EDS apresentados nas Figuras 6.28, 6.29 e 6.30, todas elas adsorveram os respectivos metais presentes em cada solução. O mesmo ocorreu com as membranas de PE-g-AM Puro, sendo que, comparando esses dois tipos de membranas, a graftizada teve um rendimento ligeiramente maior que a de PEAD Puro na adsorção de Pb, como visto nas Figuras 6.31, 6.32 e 6.33, respectivamente.

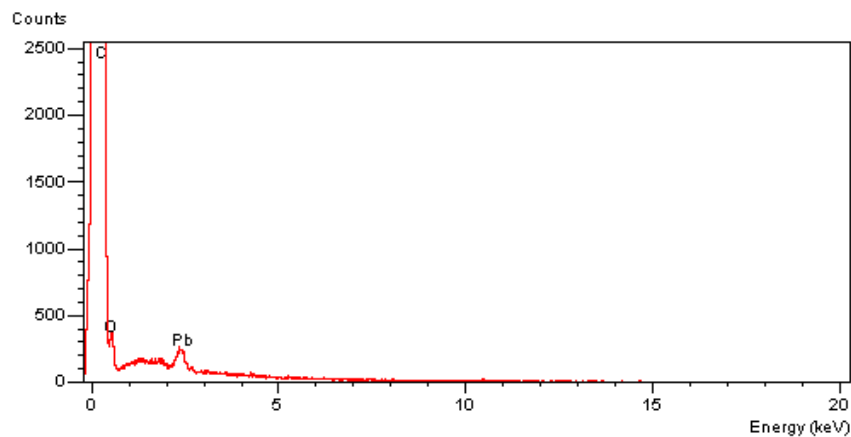


FIGURA 6.31 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM Puro imersas em soluções contendo os metais Pb.

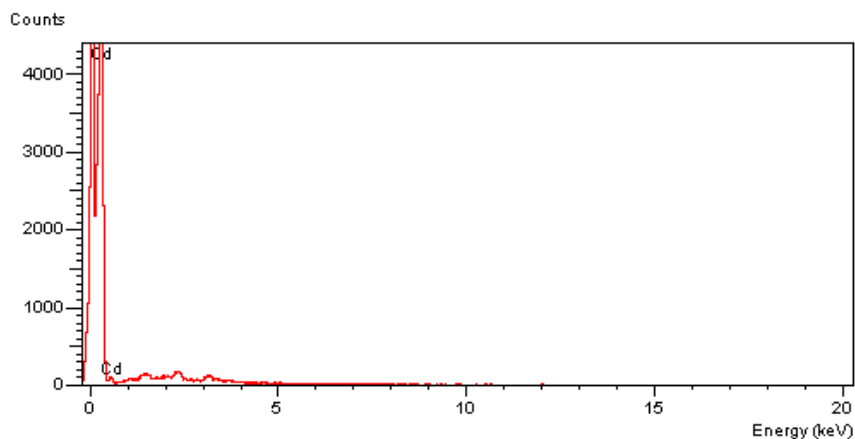


FIGURA 6.32 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM Puro imersas em soluções contendo os metais Cd.

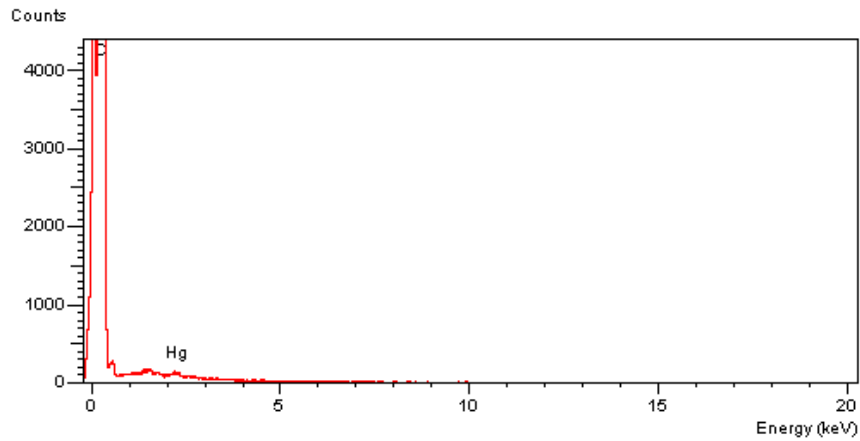


FIGURA 6.33 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM Puro imersas em soluções contendo os metais Hg.

Comparando agora os espectros de EDX das membranas de PEAD incorporadas com Al com as de mesmo material puro, é observado que para os íons de Hg, a adsorção foi mais eficiente empregando a membrana carregada com Al (Figura 6.36), já para os metais de Pb e Cd, não houve diferença. Mas se for comparado essas membranas de PEAD carregadas, com as de PE-g-AM puro, pelos espectros de EDS, as de material graftizado tiveram maior rendimento frente aos metais de Pb (Figura 6.32 e 6.33).

As Figuras 6.37, 6.38 e 6.39, respectivamente, apresentam os espectros de EDX para as membranas de PE-g-AM carregadas com Al. A Figura 6.39 mostra que a adsorção de mercúrio foi ainda maior comparada com a membrana de PEAD também carregada com Al (Figura 6.36).

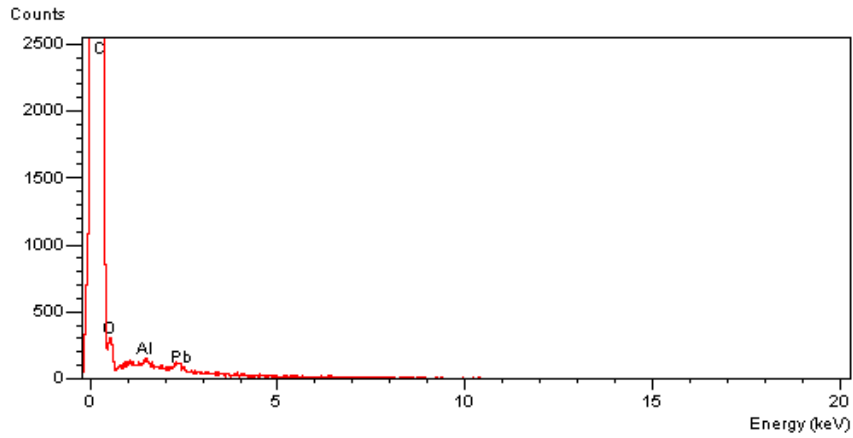


FIGURA 6.34 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.

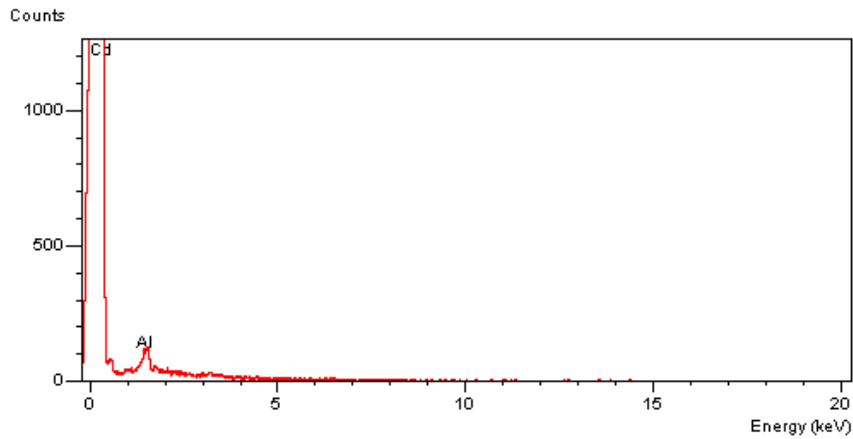


FIGURA 6.35 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.

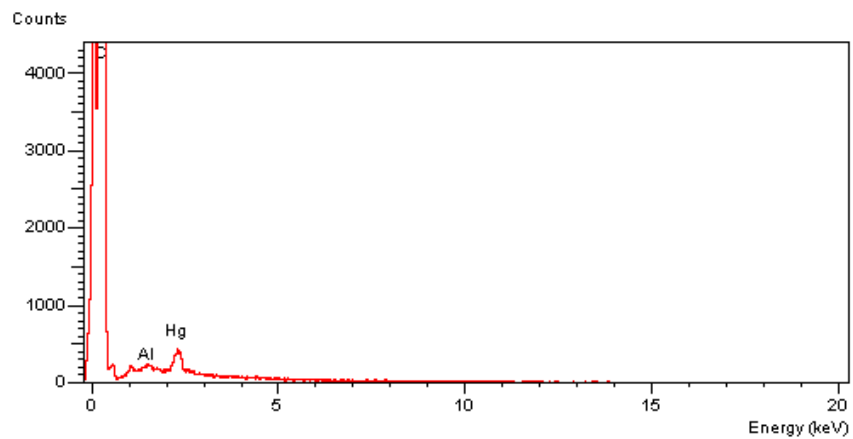


FIGURA 6.36 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PEAD carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.

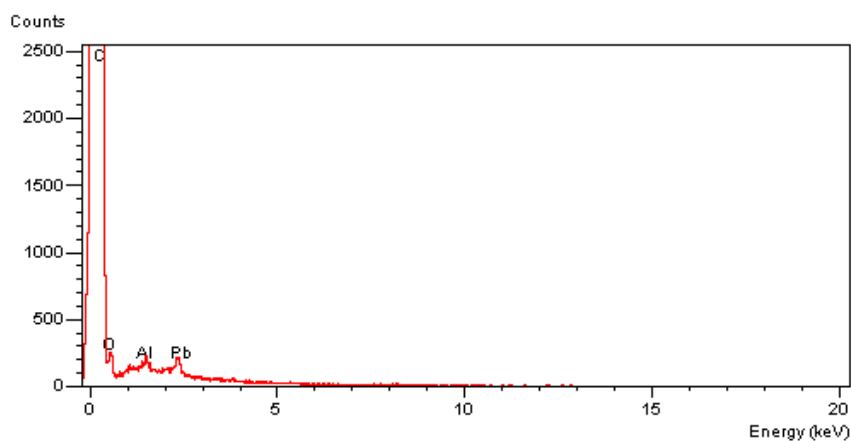


FIGURA 6.37 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.

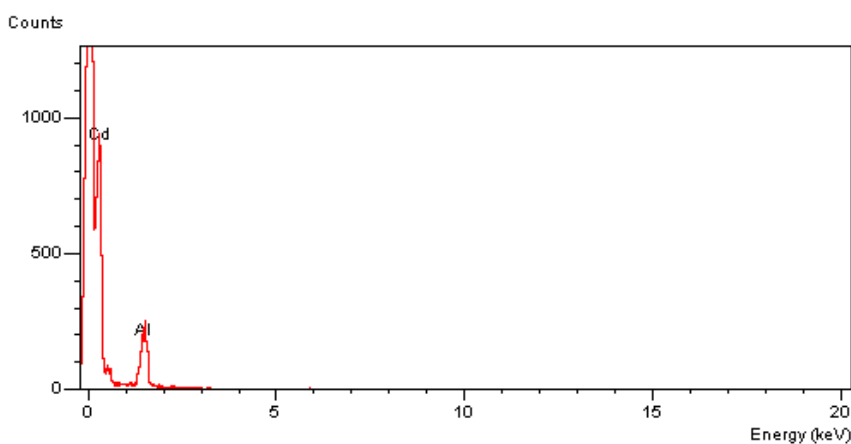


FIGURA 6.38 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.

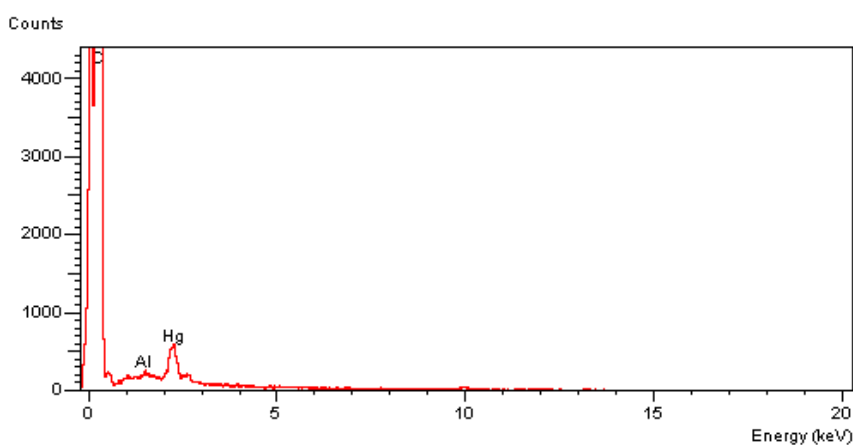


FIGURA 6.39 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das membranas de PE-g-AM carregado com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.

Avaliando os resultados acima discutidos, nota-se que os íons de Pb tiveram maior interação com as superfícies puras das membranas graftizadas do que com as membranas de PEAD puro. No caso dos íons de Hg, estes interagiram melhor com as membranas incorporadas com aluminatos e aluminofosfatos, sendo que nas membranas graftizadas carregadas, o rendimento foi ainda maior. E, por fim, os íons de Cd, tiveram boa interação com todos os tipos de membranas carregadas ou não, contudo, nas membranas de PE-g-AM incorporadas com Al, a adsorção foi um pouco menor.

No caso das blendas não carregadas com Al, todas apresentaram comportamento muito semelhante frente aos metais analisados, exceto para o íon Cd, que sua adsorção foi muito baixa quando empregada a blenda com 1% de PE-g-AM e intermediária quando usada a blenda com 5% deste mesmo material graftizado; isso comparado aos resultados obtidos pelos espectros de EDX quando o mesmo metal é colocado em contato com as blendas com 3% e 10% de PE-g-AM, que mostraram bons rendimentos. Para os íons de Hg, as blendas com 5% e 10% de material graftizado mostraram maior eficiência na adsorção do metal, sendo que nas de 10% se observa um resultado ligeiramente maior. Os íons de Pb mostraram resultados praticamente iguais. Os espectros de EDX apresentados nas Figuras 6.40 à 6.51, demonstram esses comportamentos discutidos.

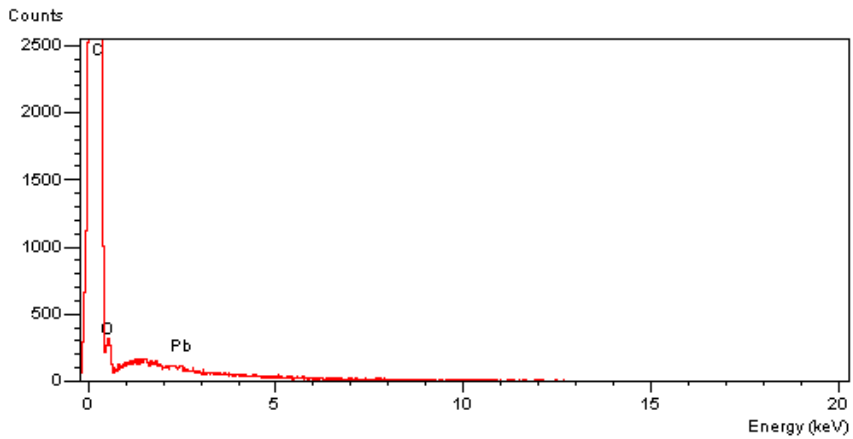


FIGURA 6.40 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.

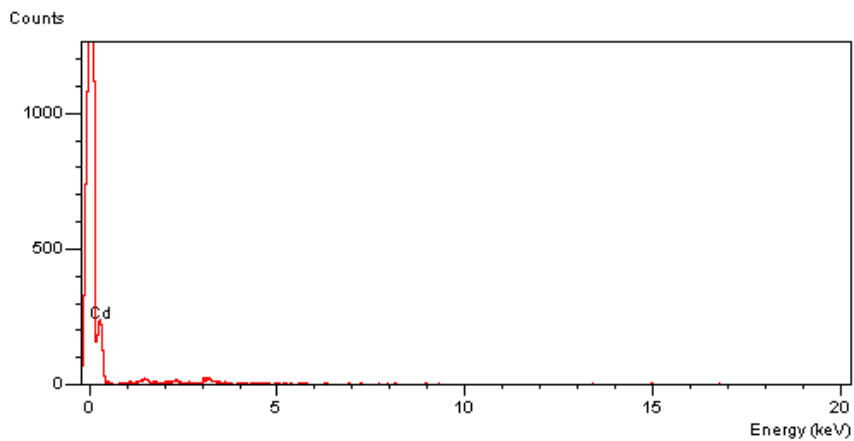


FIGURA 6.41 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.

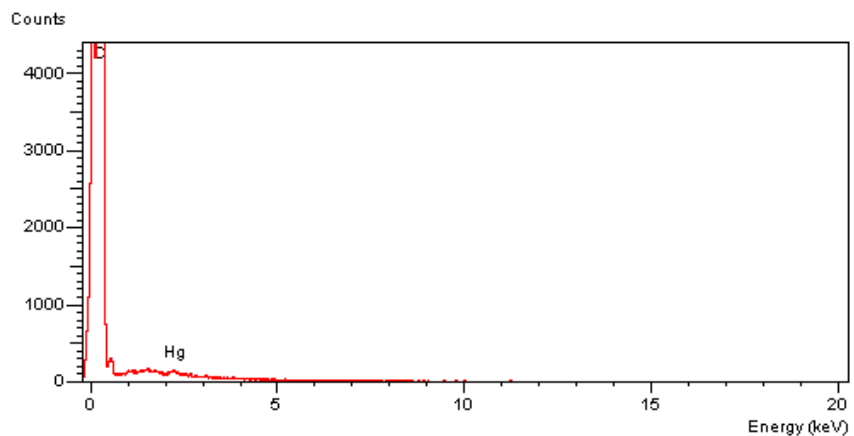


FIGURA 6.42 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.

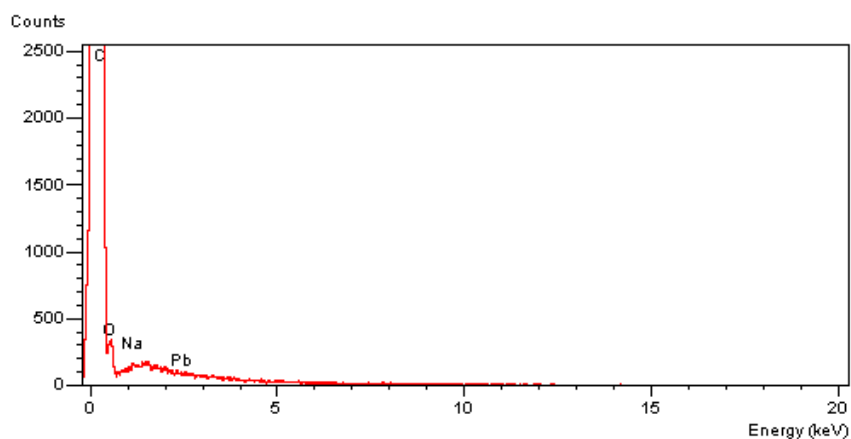


FIGURA 6.43 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.

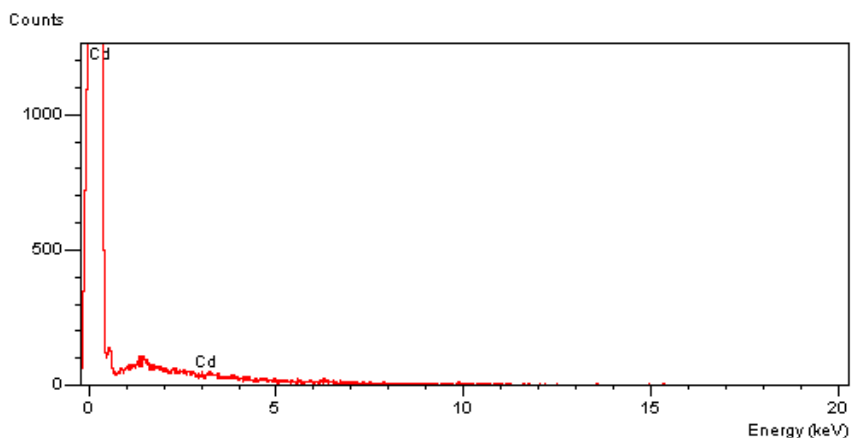


FIGURA 6.44 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.

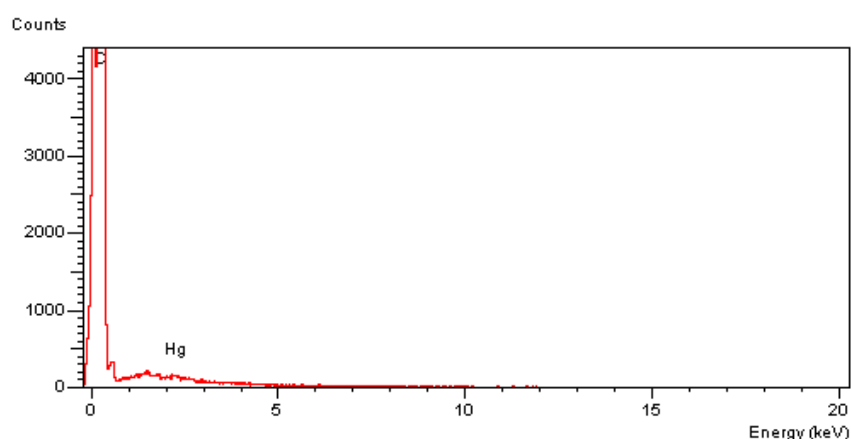


FIGURA 6.45 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.

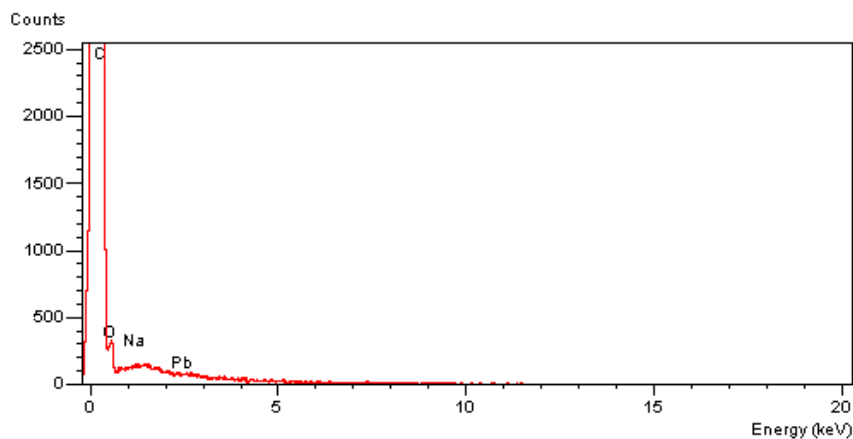


FIGURA 6.46 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.

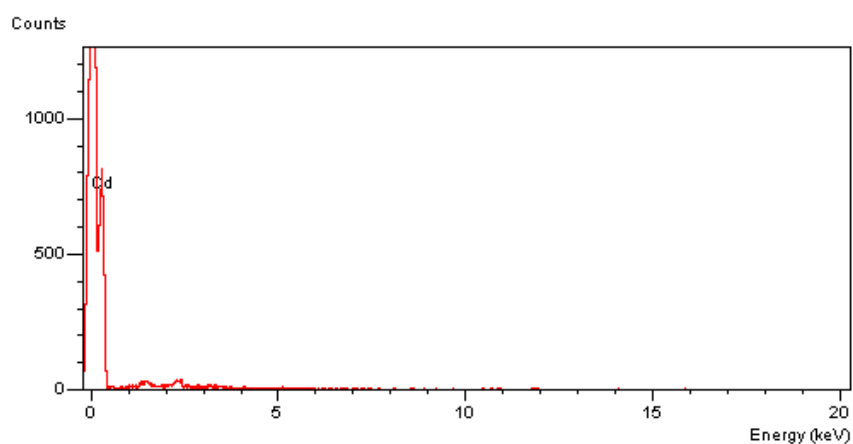


FIGURA 6.47 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.

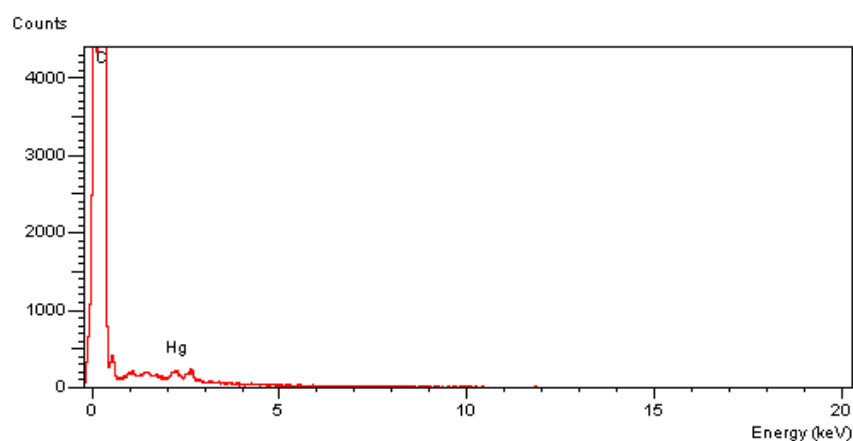


FIGURA 6.48 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.

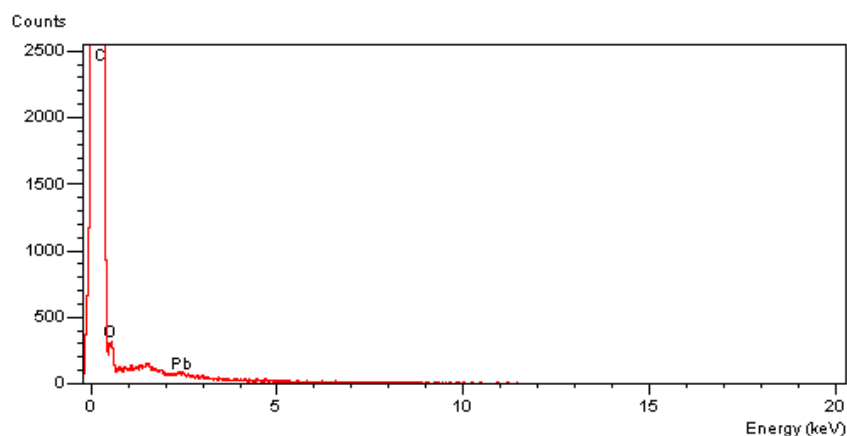


FIGURA 6.49 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Pb.

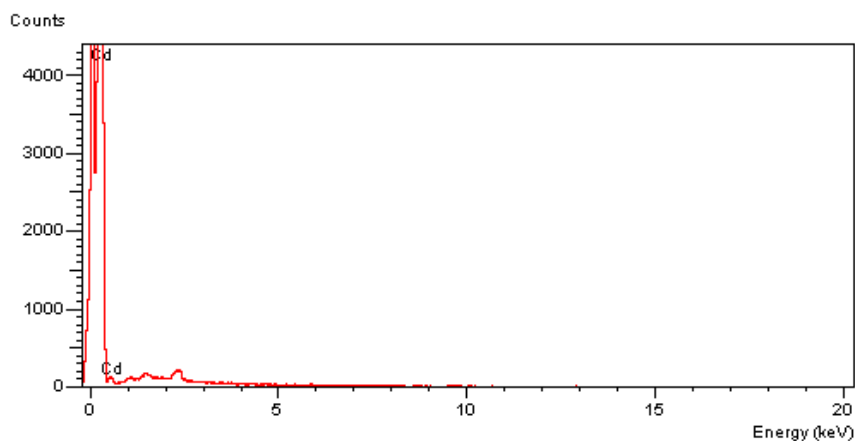


FIGURA 6.50 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Cd.

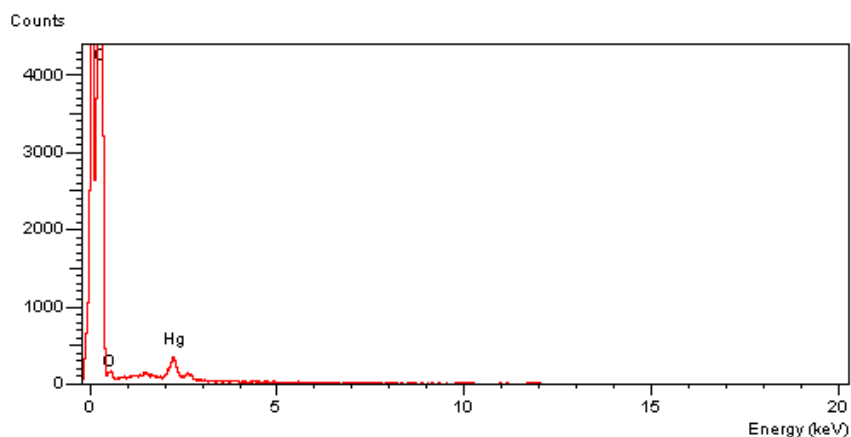


FIGURA 6.51 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM imersas em soluções contendo os metais Hg.

Já no caso das blendas incorporadas com aluminatos e aluminofosfatos (Figuras 6.52 a 6.63), nota-se claramente que houve uma interação entre a superfície do material com os íons metálicos em solução muito maior, comparado com as outras membranas discutidas anteriormente. Os íons de Pb foram mais adsorvidos de acordo com o aumento na proporção de PE-g-AM presente na blenda. Assim, as blendas com 10% deste material graftizado foram as que mais adsorveram o Pb comparado com as demais blendas e membranas carregadas ou não com Al, analisadas anteriormente. O mesmo aconteceu com a adsorção de Cd. Note, pelos espectros de EDX, que nas blendas com 3%, 5% e 10% de PE-g-AM, respectivamente, o Cd aparece em outra região do espectro, além daquela que era exibida nas outras figuras. A adsorção do Cd também cresce em função do aumento da proporção do material graftizado presente na amostra. Veja então que este metal é melhor adsorvido também na blenda com 10% de PE-g-AM. O Hg segue o mesmo caminho dos outros metais analisados. Sua adsorção aumenta com a proporção do material graftizado contido na blenda, assim, a blenda com 10% de PE-g-AM foi a que teve maior resultado.

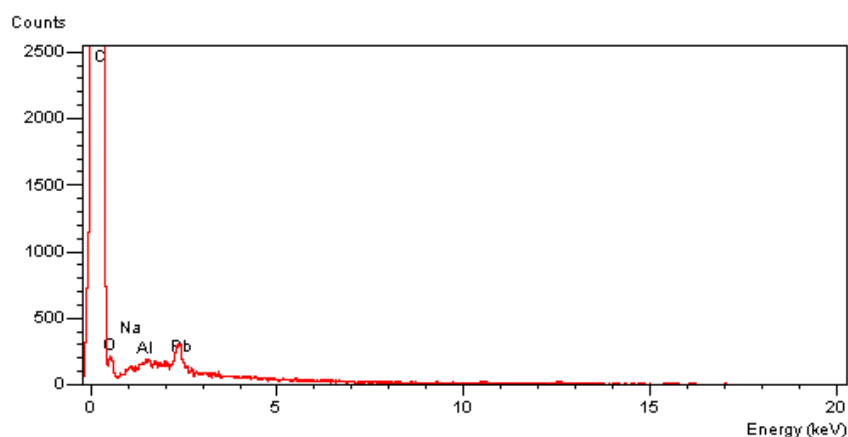


FIGURA 6.52 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.

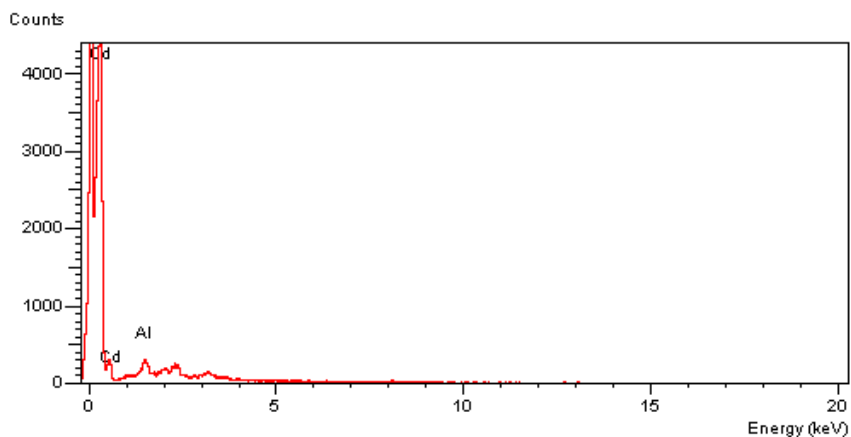


FIGURA 6.53 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.

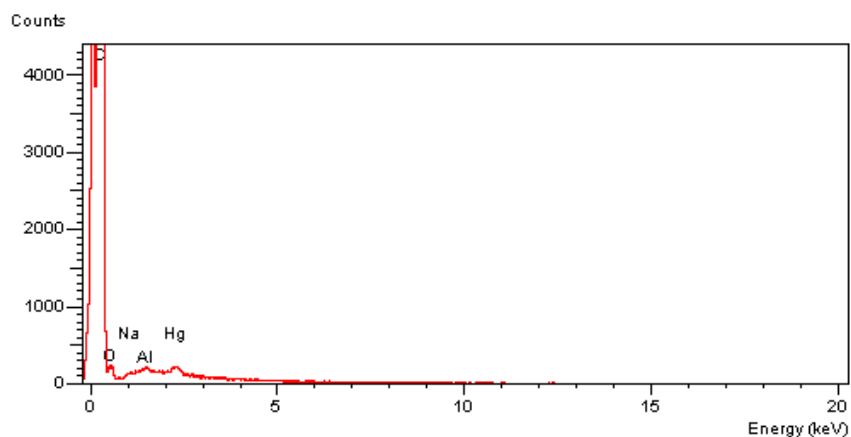


FIGURA 6.54 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 1% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.

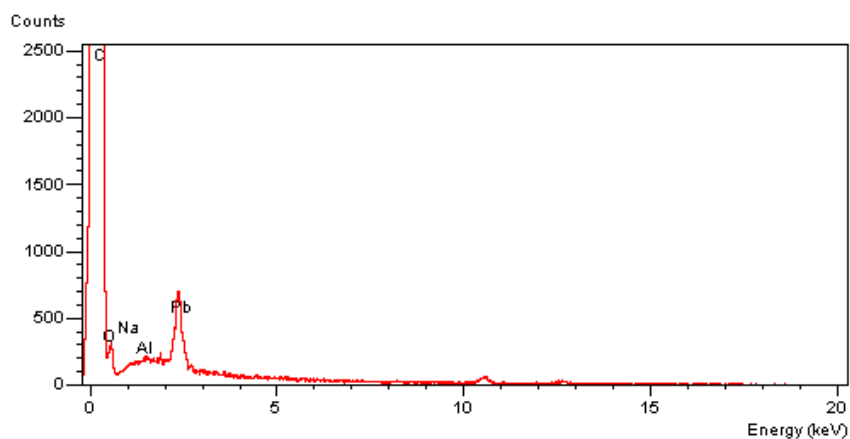


FIGURA 6. 55 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.

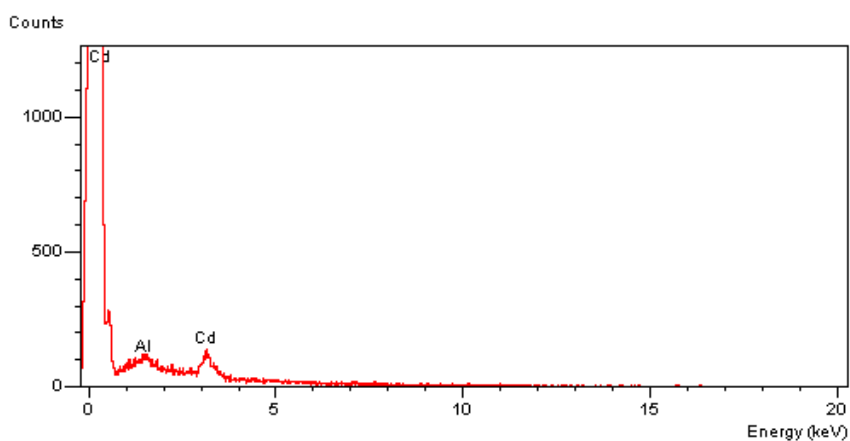


FIGURA 6.56 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.

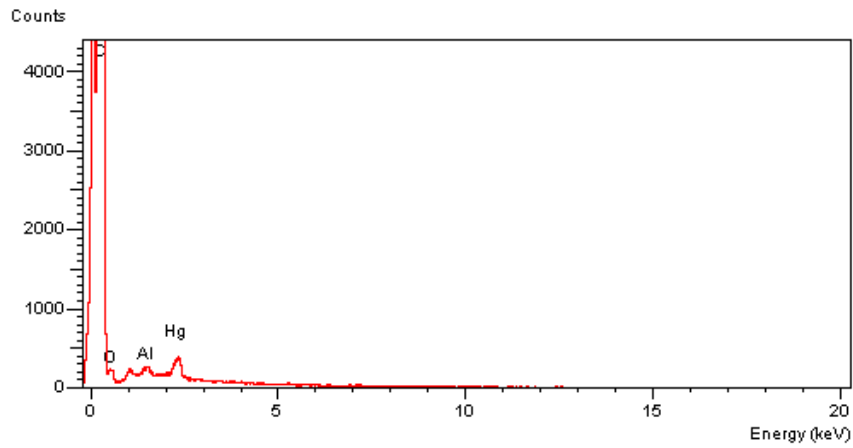


FIGURA 6.57 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 3% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.

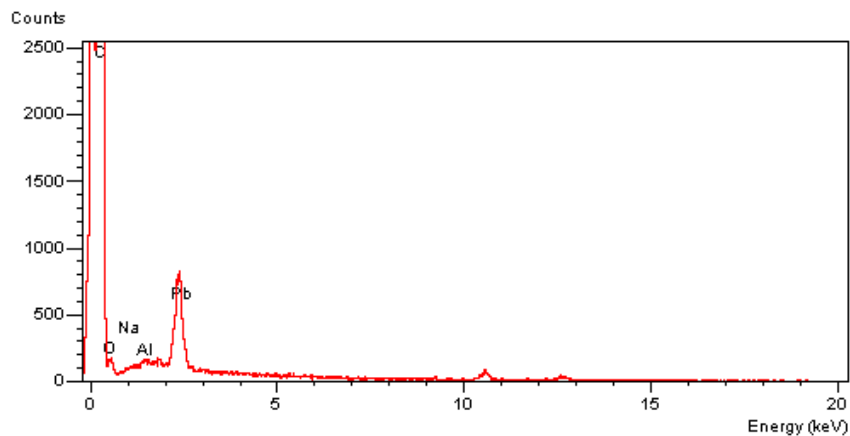


FIGURA 6.58 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.

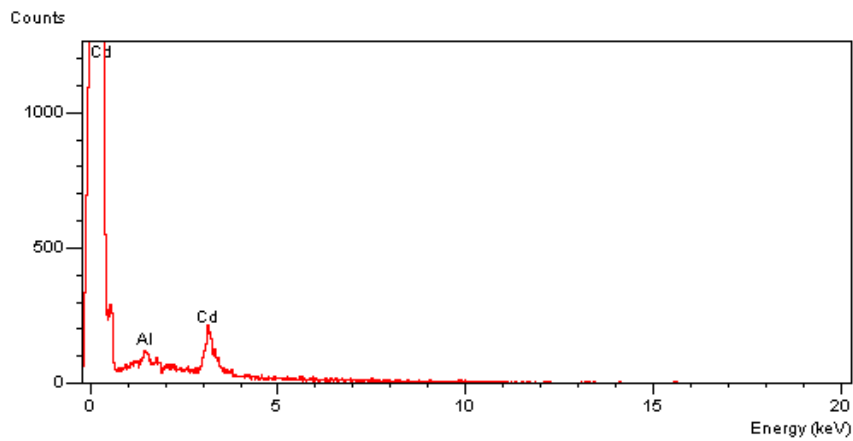


FIGURA 6.59 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.

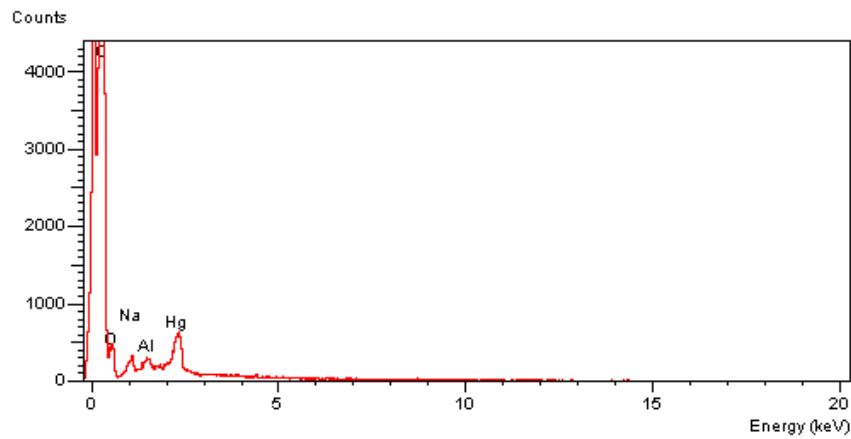


FIGURA 6.60 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 5% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.

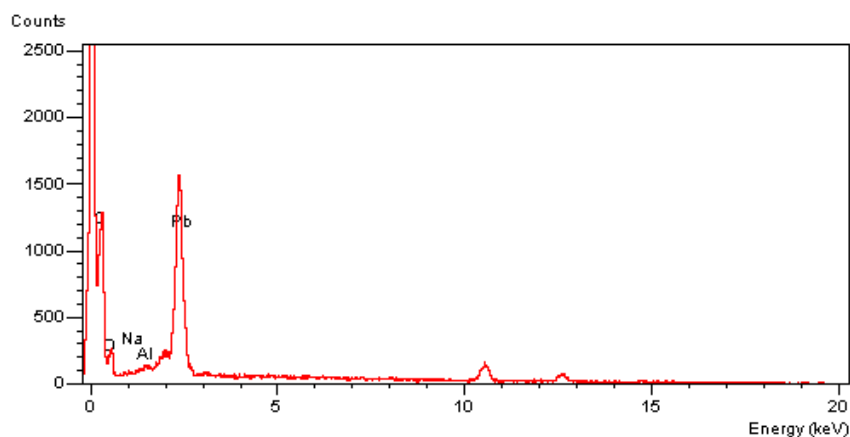


FIGURA 6.61 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Pb.

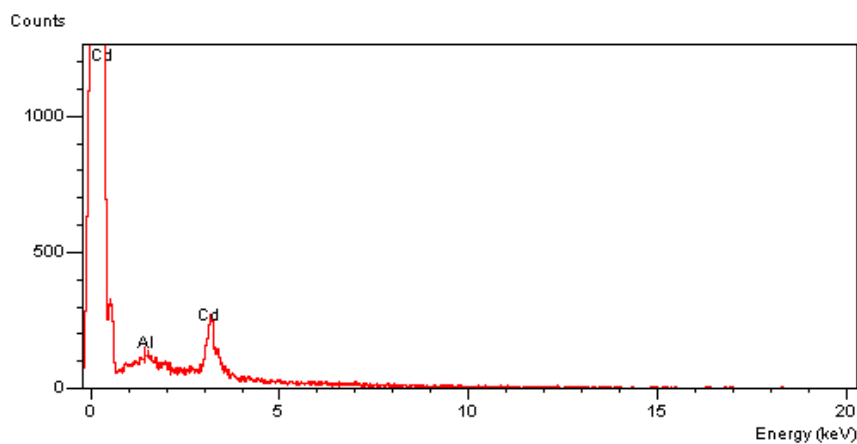


FIGURA 6.62 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Cd.

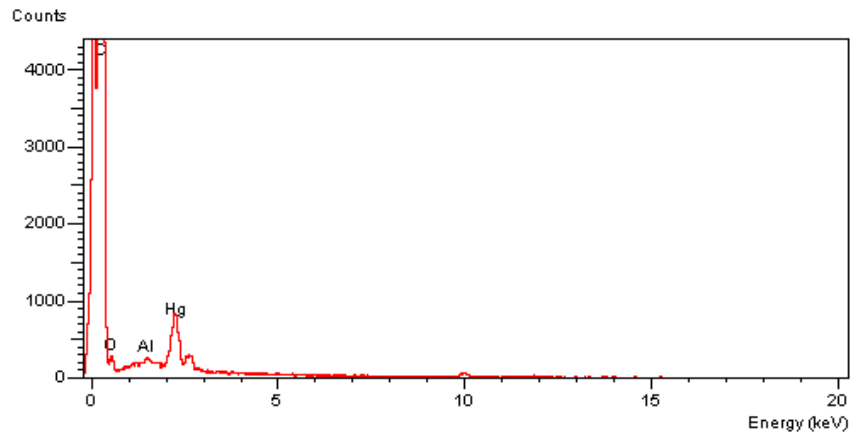


FIGURA 6.63 - Espectro de EDS para as áreas analisadas das Blendas com proporção de 10% de PE-g-AM carregadas com Al imersas em soluções contendo os metais Hg.

É importante observar que, considerando os resultados obtidos pelos espectros de EDS de todos os materiais avaliados, as blendas incorporadas com aluminatos e aluminofosfatos foram as que melhor alcançaram respostas na adsorção dos metais em questão. Isso deve-se ao fato delas apresentarem mais sítios ativos que interagem eletrostaticamente com os íons metálicos (adsorvatos) presentes em solução, além de oferecerem também, sítios básicos de Lewis e ácidos de Bronsted e Lowis (Figura 3.8) que reagem com o adsorvato, adsorvendo-o na superfície do material. Essa mesma eficiência não é vista nas membranas puras carregadas com Al, uma vez que, para as membranas de PEAD, considerando que se trata de um material polimérico particularmente apolar, a incorporação de aluminatos de aluminofosfatos não é tão eficaz, dando a essas membranas poucos sítios comparados com as blendas carregadas com Al. Já para as membranas de PE-g-AM carregadas com Al, é sugerido que a hidrólise sofrida ao adicionar o aluminato pode diminuir estes sítios com uma reação que neutraliza os sítios ácido e básicos da própria cadeia, devido as distâncias menores entre um e outro.

6.7 – Espectroscopia de Emissão com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

É importante saber que para as amostras contendo Hg, não foi possível realizar a análise por este equipamento, uma vez que este não é sensível nas quantidades do metal existentes na membrana, além disso, o plasma do equipamento pode não ter energia suficiente para excitar o elemento e identificá-lo. As imagens de mapeamento hiperspectral e seus espectros de LIBS correspondentes, demonstram a adsorção de Cd e de Pb para cada membrana e blenda, sendo elas ionizadas ou não com Al.

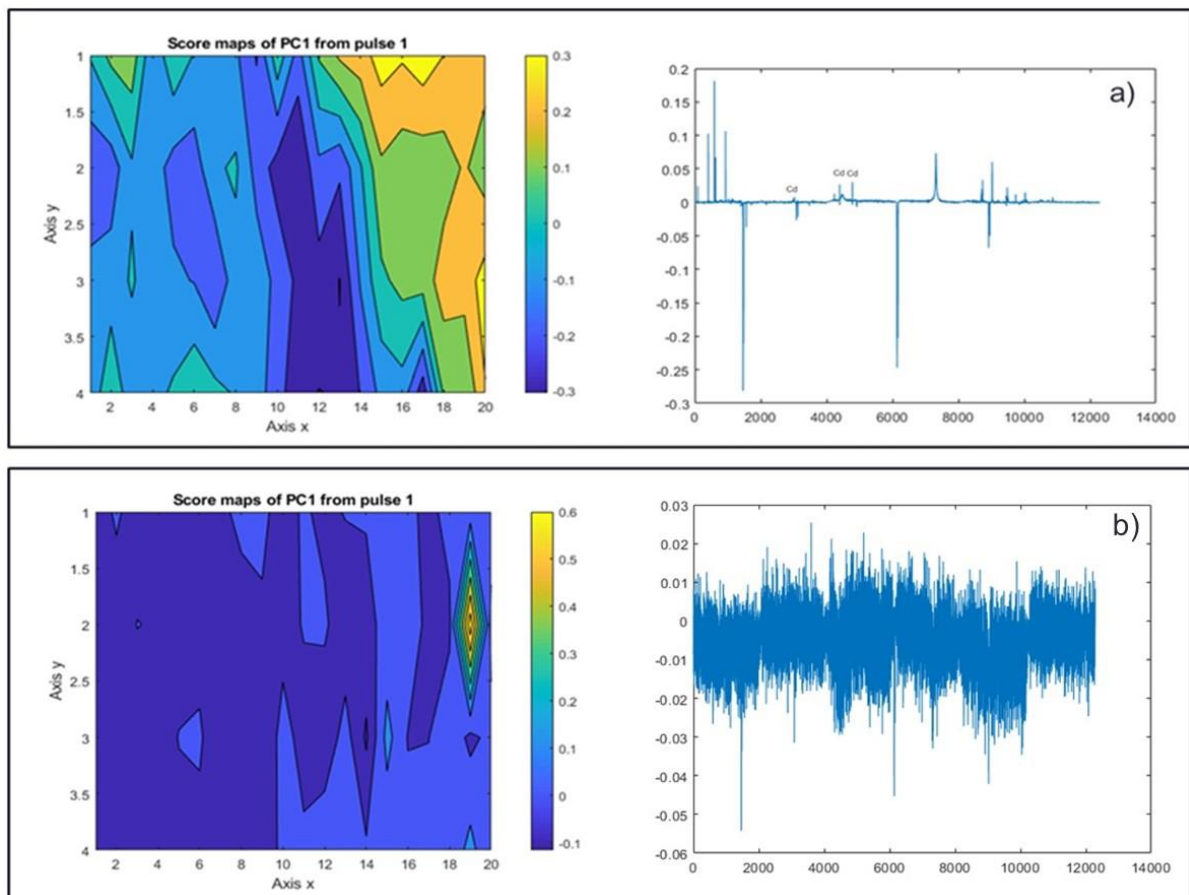


FIGURA 6.64 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PEAD Puro para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

A Figura 6.64 acima apresenta a imagem hiperspectral da adsorção dos íons Cd e Pb, respectivamente pela membrana de PEAD não ionizada com Al. O mapeamento é dividido, basicamente, em duas partes no eixo y, indo de -0,3 a 0,6 para a imagem de adsorção de Cd e de -0,1 a 0,6, também no eixo y, para a de adsorção do Pb. Esta imagem mostra a alteração de tonalidades de cores indo do azul escuro até o laranja e amarelo, indicando que há diferença na distribuição do metal de interesse, no caso, no de Al, avaliando se este elemento continua na superfície da membrana, no de Cd e no de Pb, verificando se houve ou não a adsorção esperada. Os espectros de LIBS mostram as regiões do espectro em que o elemento é encontrado, bem como onde ele se encontra distribuído mais uniformemente, segundo a escala em y apresentada no mapa. Para picos positivos, como é visto na Figura 6.64 (a), o mapa é representado por cores mais amareladas intensas, essas regiões são denominadas Regiões Quentes no mapa hiperspectral, e as regiões frias são as de cores azuladas, representadas no espectro de LIBS com picos negativos. Como visto nesta mesma figura, o Cd é encontrado adsorvido na membrana em uma região positiva do espectro, e amarelada no mapa, que significa que a distribuição deste elemento está variando nas regiões do mapa analisado. Já na parte b, ainda desta mesma figura, não houve muita variação de tonalidades de cores no mapeamento e, observando o seu respectivo espectro de LIBS, este não conseguiu identificar a presença de algum metal na amostra.

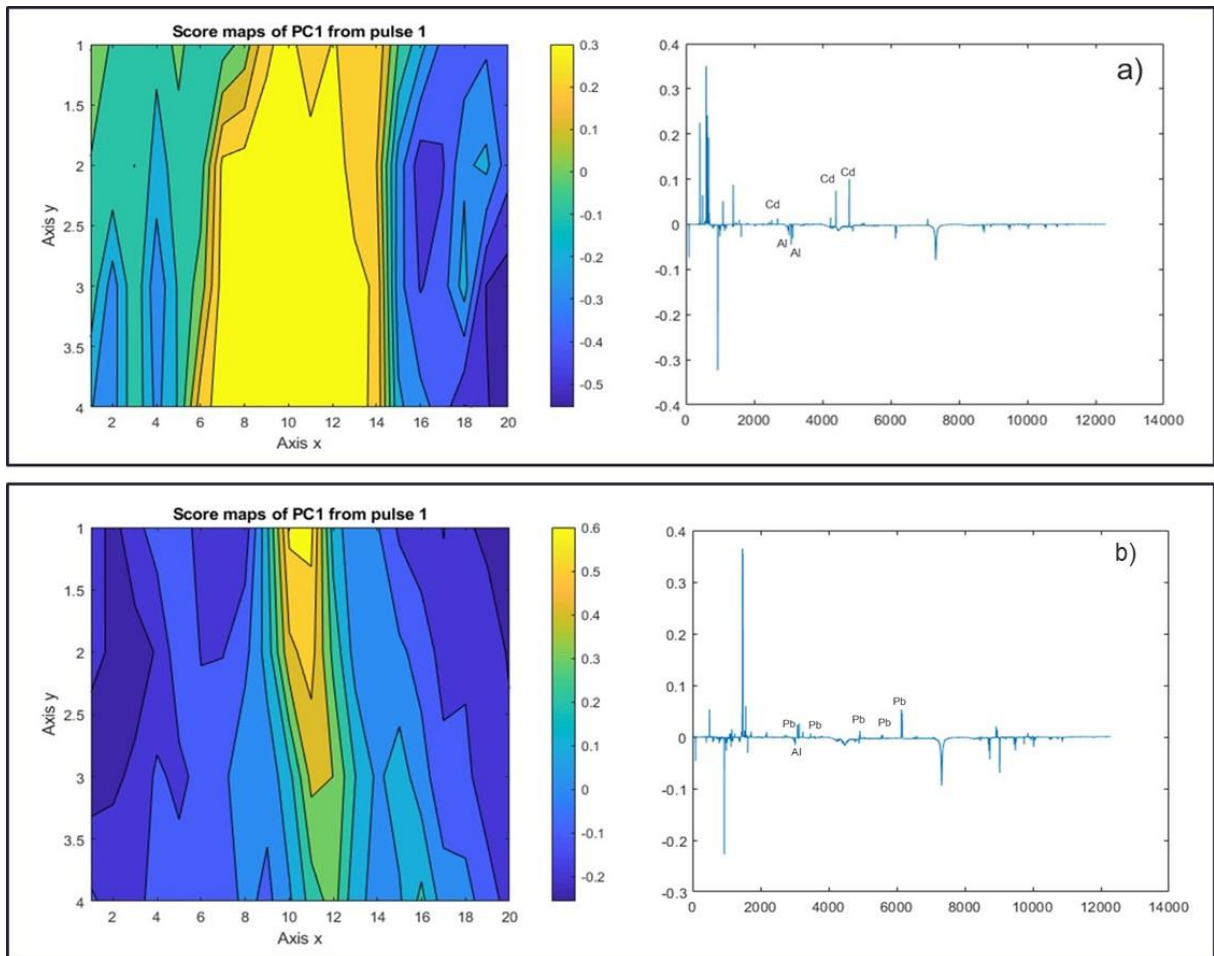


FIGURA 6.65 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PEAD carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

Observando agora a Figura 6.65, na qual é usada uma membrana de PEAD carregada com Al para a adsorção dos metais, nota-se que ambos os elementos contaminantes Cd e Pb, estão identificados na parte positiva dos respectivos espectros, demonstrando pelos respectivos mapas, que há também distinção na distribuição da adsorção dos devidos metais. É observado também que o Al, presente na membrana, é exibido na parte negativa do espectro, isto é, nas fases mais azuladas do mapa. No caso da adsorção de Pb, o mapeamento em (b), sugere que a distribuição de Al apresenta semelhante em quase toda a região do mapa, indicando que realmente existe Al impregnado na amostra. Já no mapeamento em (a), essa distribuição de Al é mais limitada em uma só região.

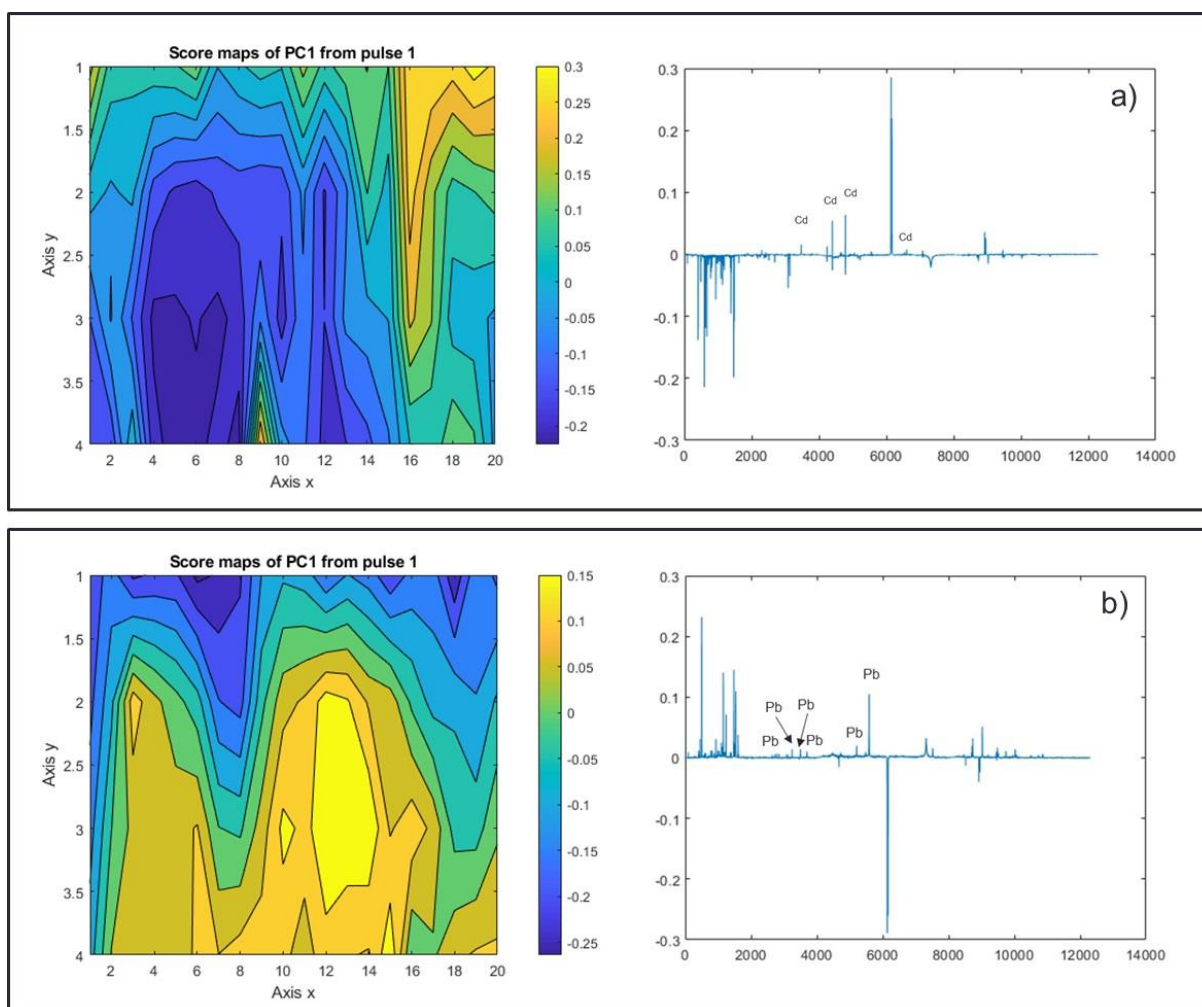


FIGURA 6.66 - Mapeamento Hiperespectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PE-g-AM Puro para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

O mesmo é observado para a adsorção empregando as membranas de PE-g-AM mostradas nas Figuras 6.66 e 6.67. Para a adsorção de Pb, é observado que a distribuição deste metal nas regiões do mapa não é muito alterada, comparada com a adsorção de Cd usando a membrana graftizada sem a ionização por Al [(Figura 6.66 (a)], visualizado pelas regiões quentes do mapa e identificado pelos picos positivos do espectro de LIBS correspondentes. Note que também é possível que o mesmo elemento pode ser identificado em picos negativos no espectro de LIBS, correspondendo no mapa pelas regiões mais azuladas, como ocorre na

Figura 6.67 (a). Veja que aqui a distribuição do elemento contaminante encontra-se distribuído mais uniformemente no mapa comparado com a adsorção do mesmo metal na membrana graftizada não carregada com Al.

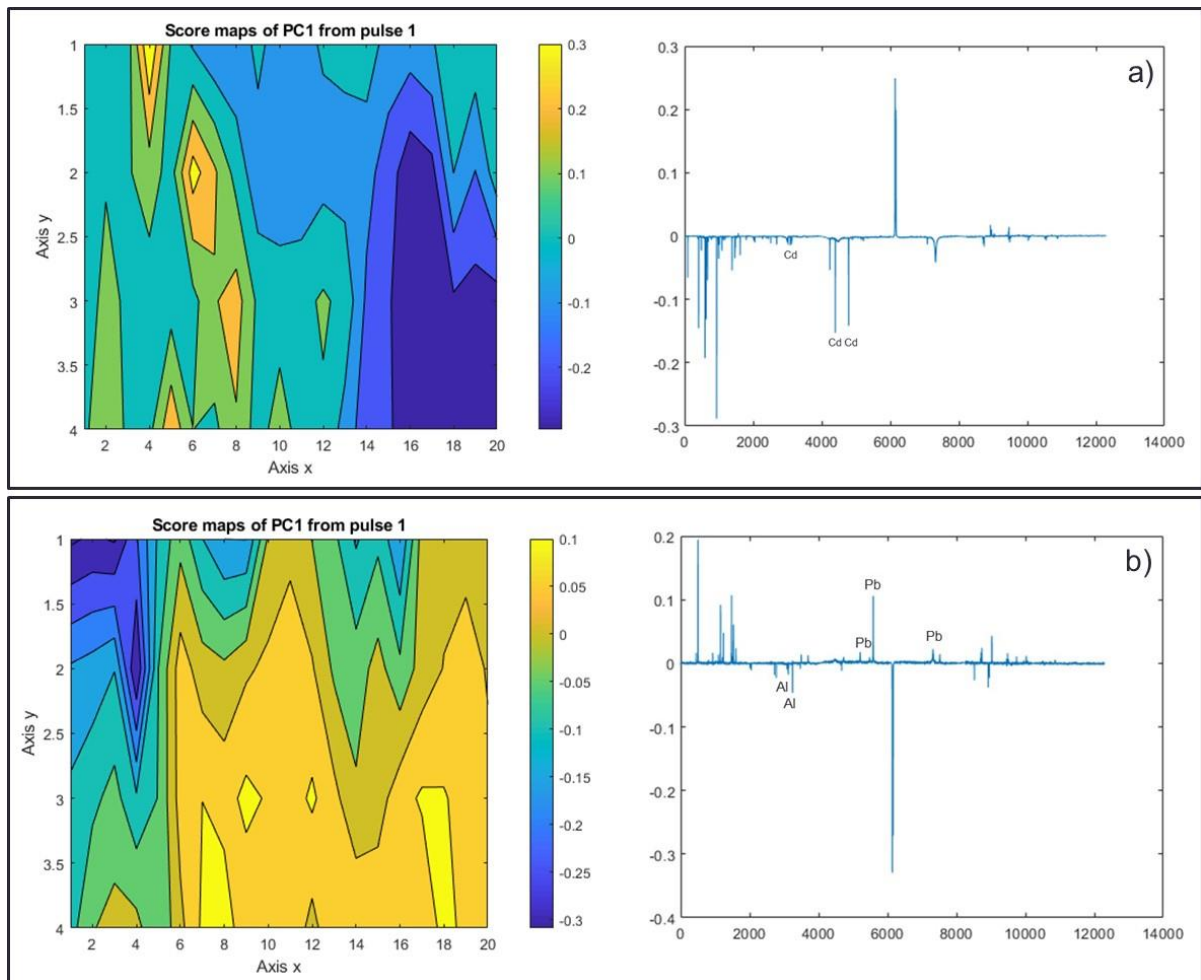


FIGURA 6.67 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma membrana de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

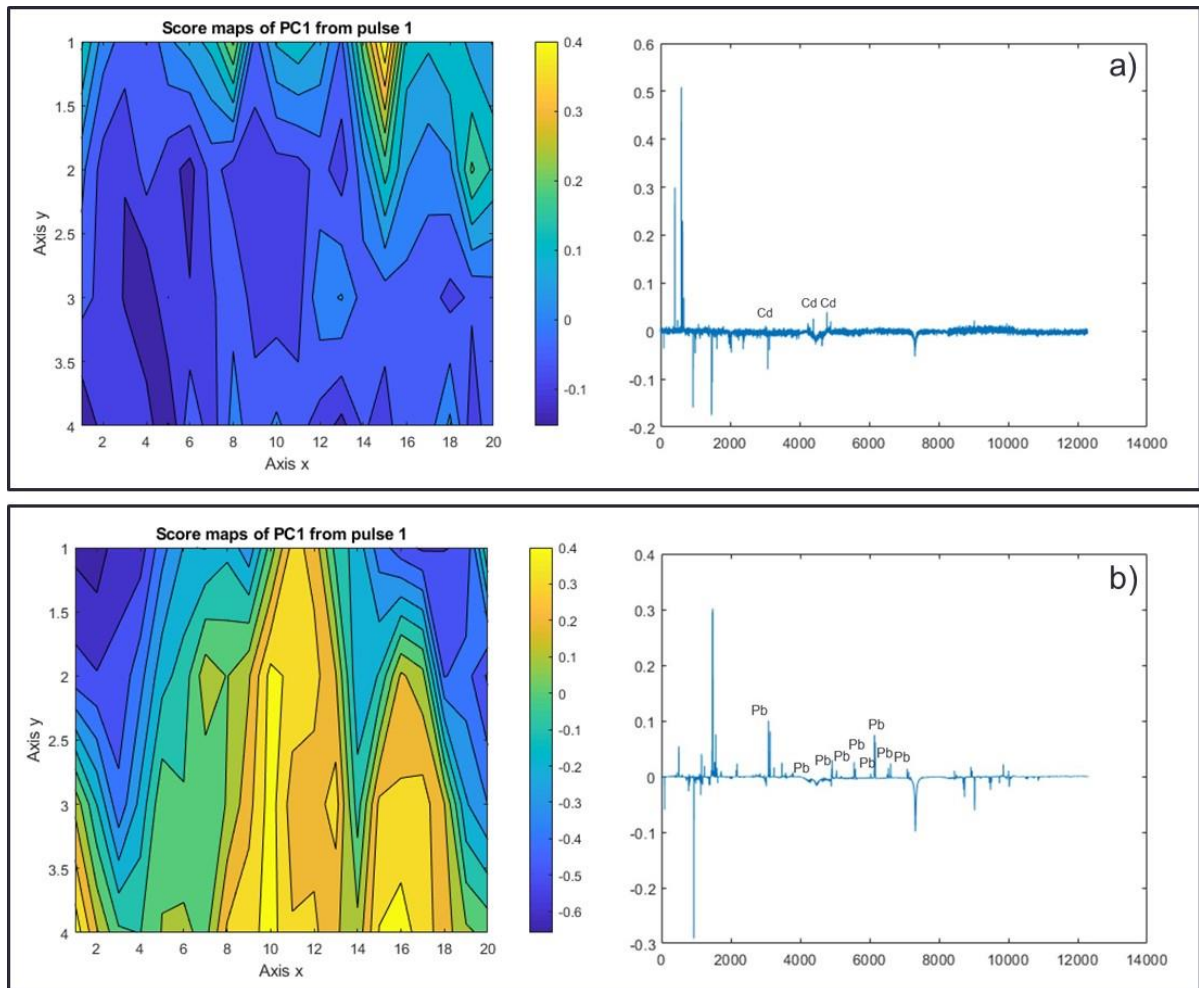


FIGURA 6.68 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 1% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

Note que a distribuição de Cd no mapeamento hiperspectral da Figura 6.68 (a), é muito baixa empregando a blenda com proporção de 1% de PE-g-AM, comparado com as demais blendas não carregadas com Al. A distribuição é mais uniforme na adsorção deste elemento contaminante usando as blendas com 3% e 10% na proporção de material polimérico graftizado. Para a adsorção de Pb, as blendas que mostraram maior uniformidade na distribuição deste metal no mapa foram as com 1% e 10% de PE-g-AM em sua composição. Note que a blenda com 5% de material graftizado, usada para a adsorção de Pb, não conseguiu obter sucesso na adsorção deste metal, segundo os dados apresentados pela Figura 6.70

(b), pois há basicamente uma única fase visualizada no mapa hiperspectral obtido e nenhum elemento identificado no espectro de LIBS. Entretanto, com exceção a adsorção deste elemento por esta blenda polimérica, todos os dois metais contaminantes conseguiram ser adsorvidos pelas blendas não carregadas aqui estudadas, sendo umas mais eficientes que outras na adsorção.

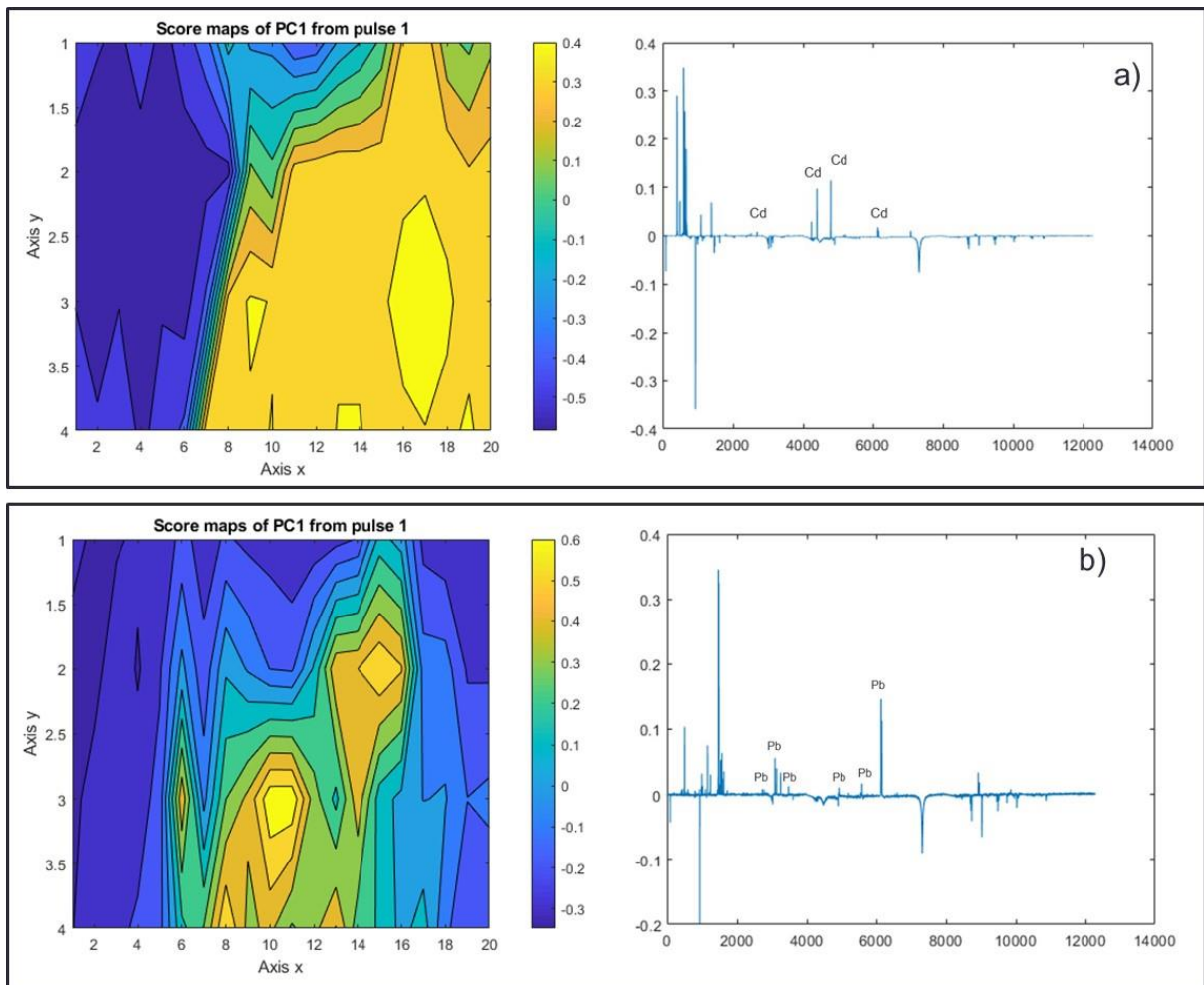


FIGURA 6.69 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 3% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

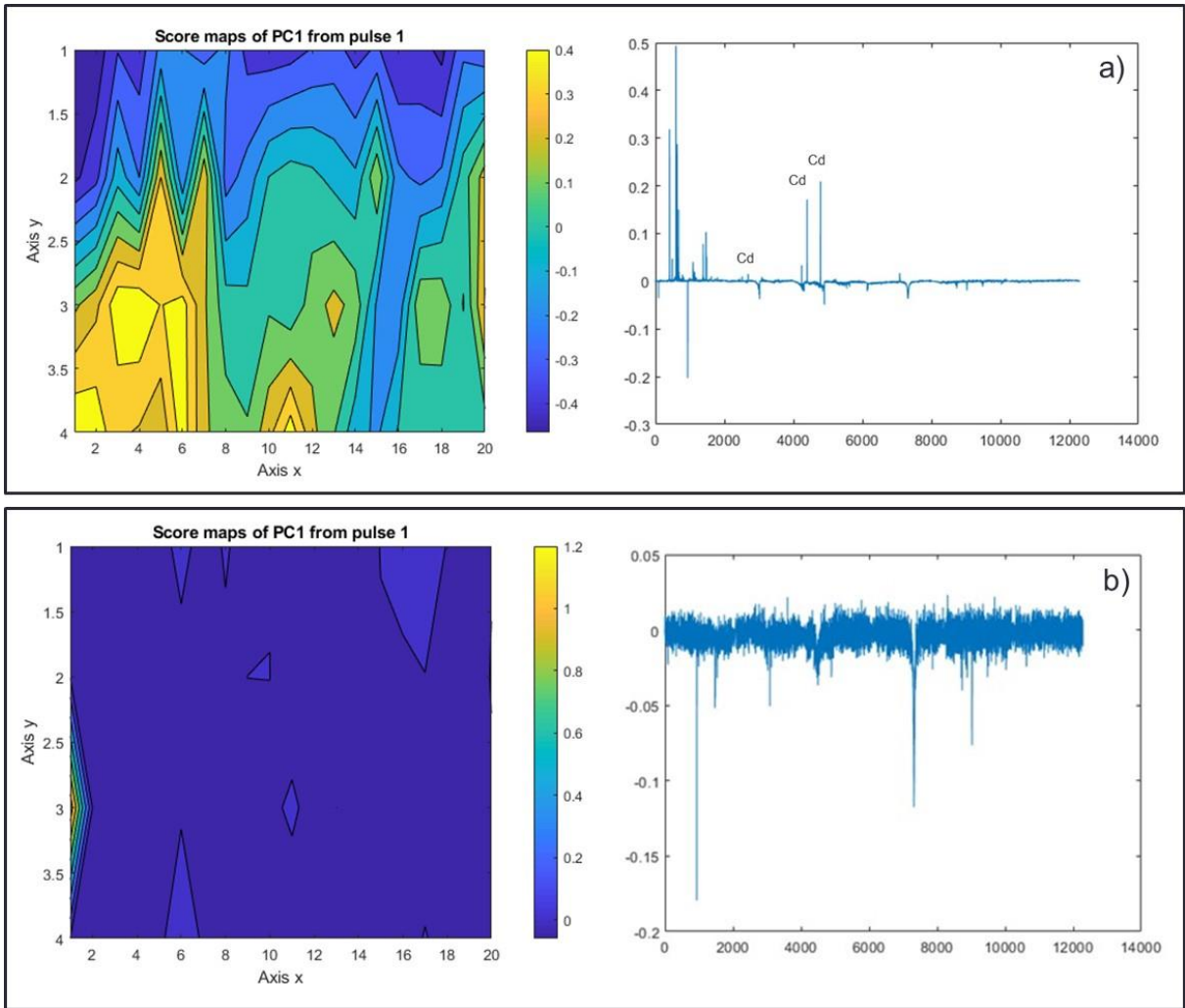


FIGURA 6.70 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 5% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

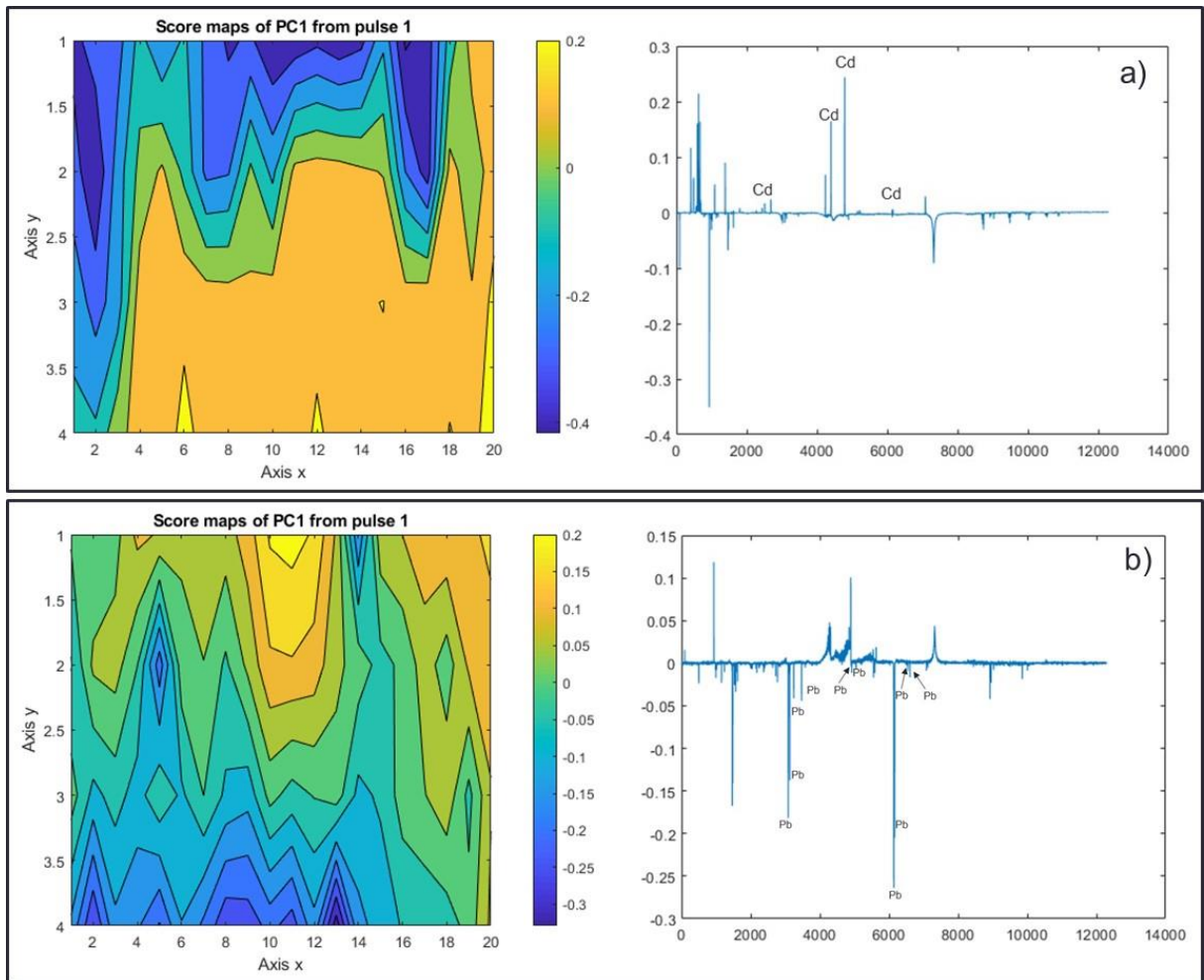


FIGURA 6.71 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 10% de PE-g-AM para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

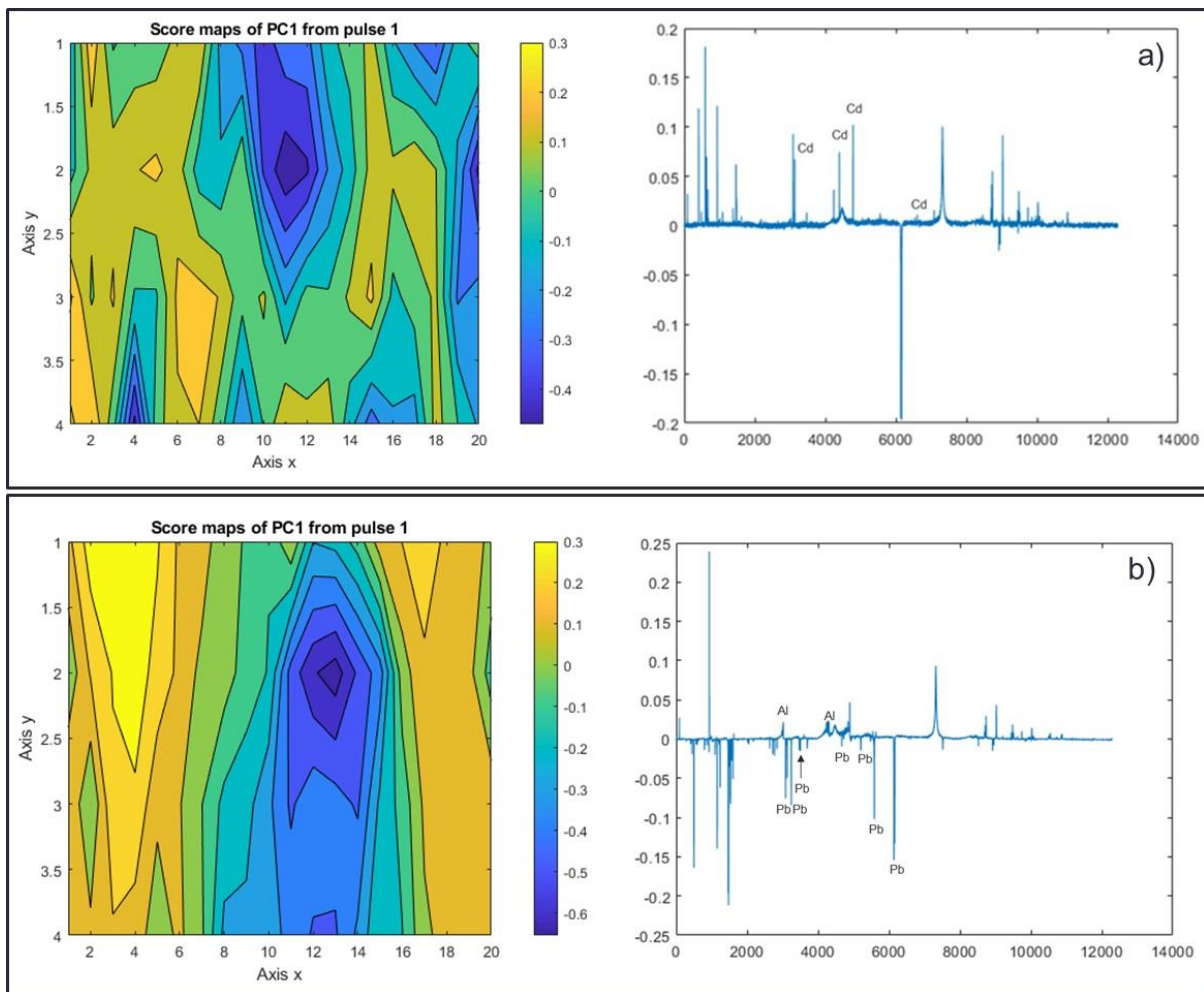


FIGURA 6.72 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 1% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

Analisando os resultados obtidos pela adsorção do Cd, empregando as blendas ionizadas com Al, nota-se claramente que comparando essas com aquelas blendas com as mesmas proporções correspondentes de PE-g-AM em suas composições sem a ionização com Al, pelos mapas hiperspectrais, as blendas ionizadas demonstram regiões com distribuição mais homogêneas, mostrando que não há variações significativas na distribuição do metal contaminante nas regiões do mapa. Veja que nas membranas com 5% e 10% de material graftizado, os espectros de LIBS apresentam os picos em regiões negativas para a identificação do Cd, sendo que embora a Figura 6.74 (a) exiba o espectro carregado por ruídos,

ele ainda detectou a presença do metal para as regiões azuladas, correspondendo também em uma uniformidade na distribuição no respectivo mapeamento hiperspectral. Estes picos negativos também são observados na adsorção do Cd usando a blenda com 10% de PE-g-AM carregada com Al e na adsorção do Pb empregando a blenda com 1% do material graftizado também ionizado com Al. No caso da adsorção do Pb, a blenda que mais apresentou uma distribuição uniforme no mapeamento hiperspectral foi a com 10% de PE-g-AM em sua constituição carregada com Al, embora todas terem apresentado sucesso na adsorção deste elemento contaminante na superfície do material polimérico. Também é verificado a presença de Al na maioria dessas blendas estudadas.

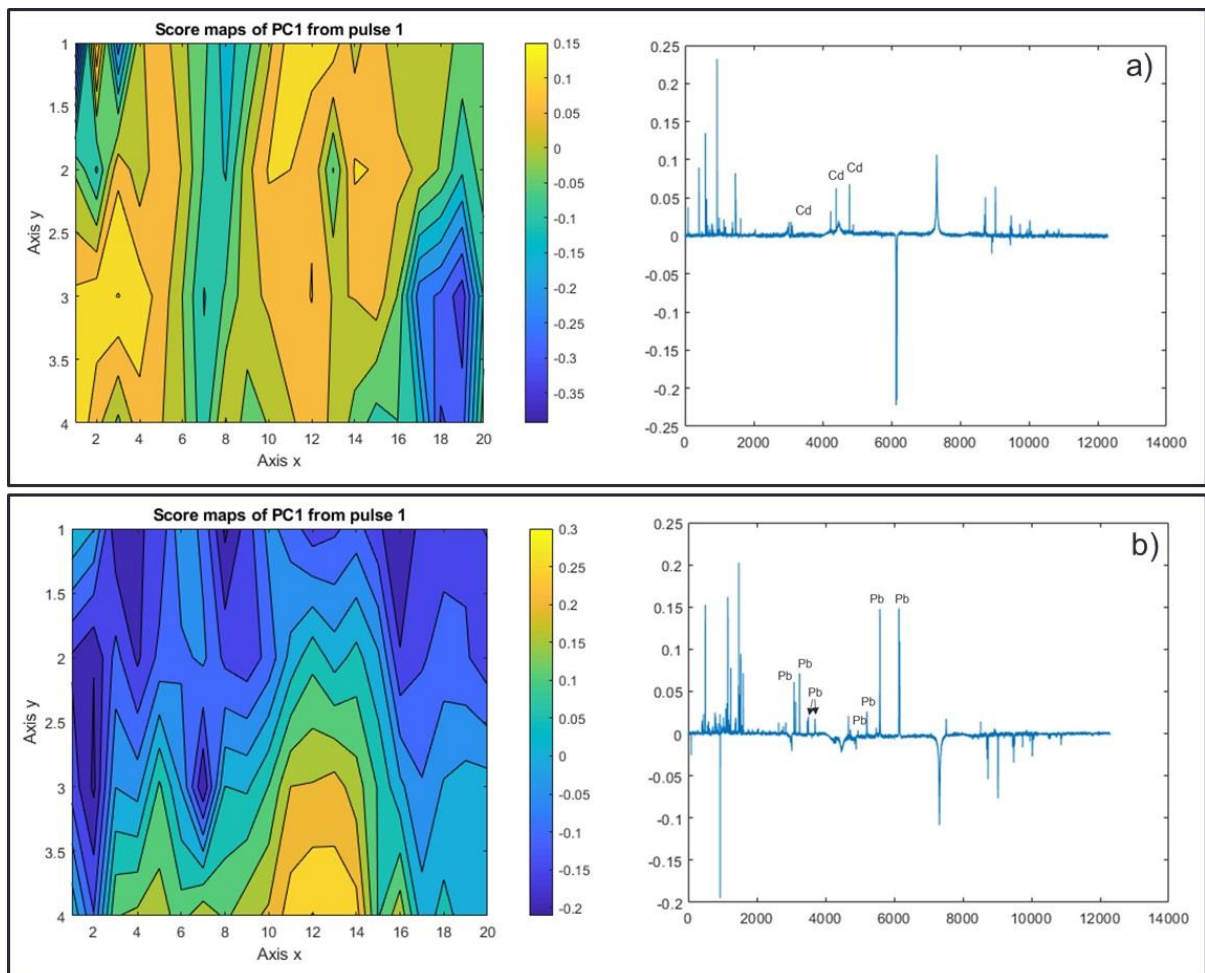


FIGURA 6.73 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 3% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

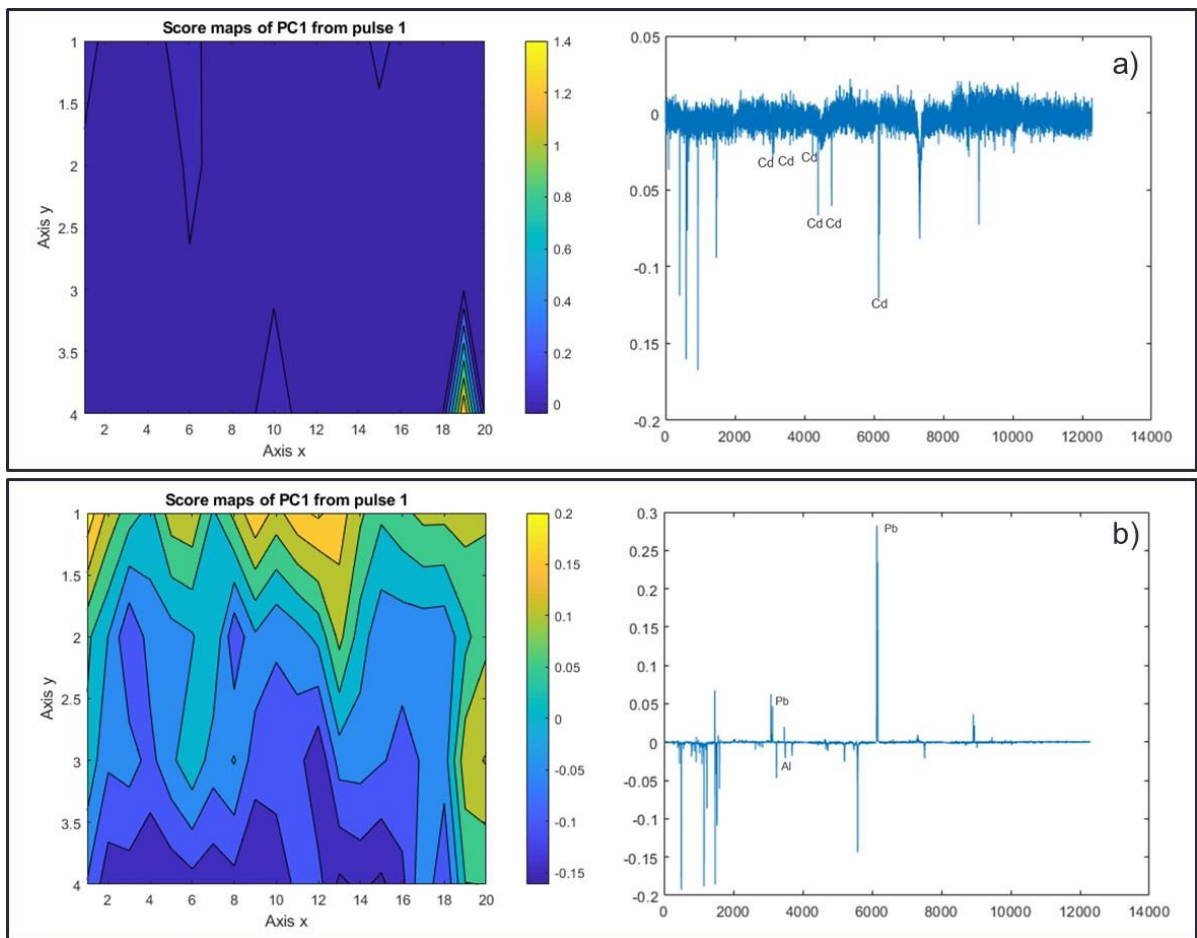


FIGURA 6.74 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 5% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

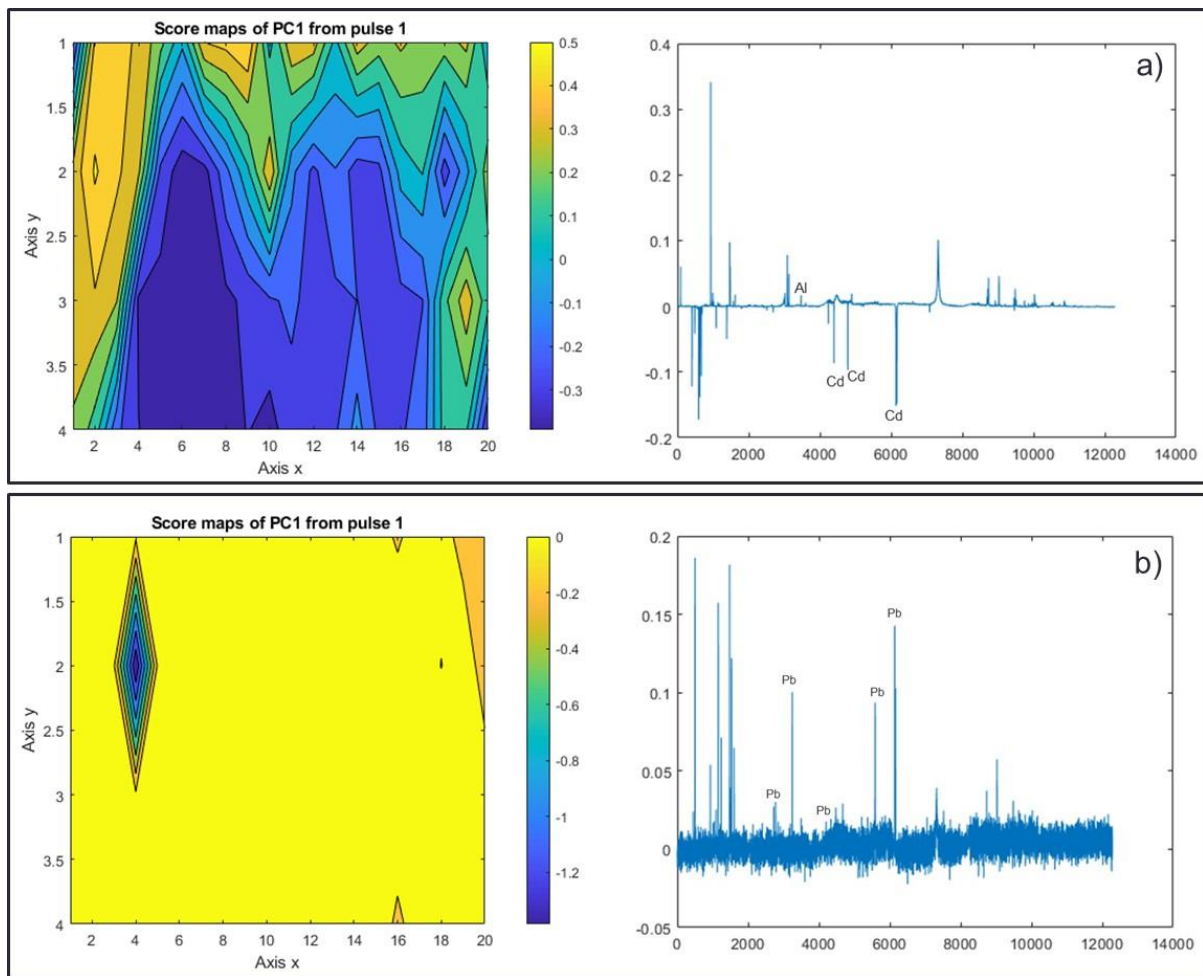


FIGURA 6.75 - Mapeamento Hiperspectral e seu espectro de LIBS correspondente empregando uma blenda com proporção de 10% de PE-g-AM carregada com Al para a adsorção de a) Cd e b) Pb.

7 – Conclusão

Através dos resultados obtidos, foi possível mostrar a viabilidade da preparação de membranas empregando PEAD e PE-g-AM comercial, de baixo custo, incorporados ou não com aluminatos e aluminofosfatos. Assim, foi apresentado que a incorporação das membranas com alumínio alterou ligeiramente a capacidade de adsorção das membranas frente a íons de metais pesados.

Devido a processos envolvendo a preparação e a compatibilidade entre os componentes da matriz e de seus homólogos, além do aluminato e do aluminofosfato, as membranas apresentaram fisicamente duas regiões: uma região transparente e outra opaca. Essa heterogeneidade exibida pela maioria das membranas e blendas sintetizadas, pode ser responsável pelo comportamento que resultou em regiões com altos e baixos poder de adsorção, como visto nos resultados obtidos pelas análises nos equipamentos utilizados. Foi verificado que a presença de aluminatos e aluminofosfatos altera de maneira significativa as propriedades físico-químicas das membranas, como a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade do material frente a água ou solução em que os materiais são imersos, o grau de cristalinidade e a estabilidade térmica de cada membrana, além das estruturas morfológicas de cada material aqui estudado.

Por todas as técnicas aqui empregadas foi comprovado que as membranas de PEAD e de PE-g-AM, bem como as blendas destes materiais, incorporados ou não com Al, conseguiram adsorver íons de metais contaminantes nas amostras, sendo que, de acordo com os resultados, as blendas carregadas foram as que obtiveram melhores resultados, indicados pelos espectros de EDX e também de LIBS que mostraram melhor distribuição nas regiões do mapeamento hiperspectral. Além disso, as blendas com 5% e 10% de PE-g-AM carregadas com Al, foram as que apresentaram maior estabilidade térmica segundo os dados

obtidos pelo equipamento de DRX. Comparando todas as blendas carregadas ou não com Al, a blenda com 3% na proporção de material graftizado carregada com Al apresentou a maior hidrofiliçidade comparada com as demais.

Este trabalho então conseguiu demonstrar que é possível sorver íons metálicos a partir de membranas com materiais puros de PEAD e de PE-g-AM, de blendas desses dois polímeros e, de todos estes, incorporados com alumínio.

Para aumentar a eficiência na adsorção de íons metálicos a partir destes materiais poliméricos aqui preparados, em trabalhos futuros, é aconselhável variar as concentrações das soluções nas quais foram imersas as amostras, além de criar uma escala de pH e de temperatura dessas soluções. Neste trabalho não foi estudado estas variáveis, uma vez que o foco também foi o custo, cujo as membranas seriam produzidas. Entretanto, para uma melhor eficácia, a verificação destas variáveis, podem alterar o grau de adsorção do material polimérico frente aos íons contaminantes de interesse. Outro aspecto que deve ser explorado é no momento de confecção das blendas. As regiões transparentes e opacas geradas nestas membranas, podem ser resultado do choque térmico que não foi suficiente para tornar o material homogêneo como esperado, ou seja, menos cristalino. Assim, uma pesquisa mais profunda e elaborada neste aspecto é de grande importância para gerar um material mais eficiente na adsorção.

8 - Referências bibliográficas

AGUIAR, F. P. Modificação da sílica propiltenodiamina com formaldeído, estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção dos íons cádmio, chumbo e cromato. Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB, 2009. Dissertação de Mestrado, 97p.

ANADÃO, P. Ciência e Tecnologia de Membranas, 1º ed., São Paulo, Artliber, 2010, 197p.

ARAÚJO, J. A. Materiais Híbridos de PE-g-MA-Al/AIPO₄ impregnado com Fe, Al utilizados como membranas poliméricas na recuperação de efluentes de galvanoplastia. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - UFRRJ, 2011. Dissertação de Mestrado, 107p.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Métodos de remoção de cromo de águas residuais – V.2: Métodos de adsorção. Departamento de Engenharia Química Maringá, Maringá-PR, 2004, 65p.

BOSCOV, M. E G. Geotecnia ambiental. Oficina de Textos: São Paulo, 2008. 248 p.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N. “Introdução à Engenharia Ambiental. O desafio do desenvolvimento sustentável”. São Paulo-SP, 2005. p. 318.

CALLISTER, W. D., “Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução”. 5º Edição, Rio de Janeiro Brasil, Editora LTC, 2000, 120 p.

CHOI, S.; CALMANO, W.; FORSTNER, U. “Studies for separation of heavy metals from wastewater with freshly precipitated magnetite”. Acta Hydro at Hydro 22 (6): p. 253-260, 1994.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. M.; SANTA MARIA, L. C., Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações, Artigo de Divulgação, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 13, (1), p. 1-13, 2003.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – Resolução Nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> em 03 de agosto de 2019.

FRANCISCO DE ARAÚJO, J. Estudo de Propriedades Mecânicas do Polipropileno Moldado por Injeção em Insertos de resina. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE MATERIAIS – UTFPR, 2010. Dissertação de Mestrado, 56p.

FRANCISCHETTI, J. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através de Filtração Adsorativa. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – UFSC, 2004. Dissertação Mestrado, 81p.

GRASSI, M.T. “As Águas do Planeta Terra”. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola – Química Ambiental, n. 1, p. 31 – 40, 2001.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. “Processos de Separação por Membranas. Escola Piloto em Engenharia Química” – COPPE/UF RJ. 1º Edição, Rio de Janeiro – Brasil, Ed. E-papers, 2006. 180p.

LAFUMA, Aurélie; QUÉRÉ, David. Superhydrophobic states. Nature materials, v. 2, n. 7, p. 457-460, 2003.

LOPES, A. C., Estudo da degradação de membranas poliméricas de nanofiltração comerciais por hipoclorito de sódio. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UF RJ, 2006. Dissertação de mestrado, 85p.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S, G.; DURAN, N., “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”. Química Nova, 25 (1): p. 81, 2002.

MACEDO, J. S. Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso. Núcleo de Pós-Graduação em Química – UFS, 2005. Dissertação de Mestrado em Química, 106 p.

MALTEZ, H. F. Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama. Química Analítica – UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado, 74p.

MANO, E. B., Polímeros como Materiais de engenharia, 1º Ed, São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1991, 50 p.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 7ª Ed. New York. McGraw-Hill, 2005. 564p.

MORRISON, R.T.; BOYD, R.N, Química Orgânica. 4º Ed., Lisboa, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1983, 140 p.

MUÑOZ, P. A. R., Graftização de Anidrido Maleico em Polipropileno, por Processamento Reativo, na Presença de Nanopartículas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 109p.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. “Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco”. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 28:6, p.965-971, 2004.

NETO, B. M. Estudo da Sorção de Cromo (III) em Pastilhas de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Adsorventes Naturais (Fibra de Coco, Quitosana e Argila). PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – UFRRJ, 2016. Dissertação de Mestrado. 125p.

NORMA BRASILEIRA – ABNT NBR 10004, Resíduos Sólidos – Classificação. Disponível em <http://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf> em 03 de agosto de 2019.

ORTEGA, F. S.; PANDOFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. “Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina. Cerâmica 43 (281-282); p. 43-60, 1997.

PORTAL BRASIL. “Entenda a importância das regiões hidrográficas do Brasil”. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2017/03/entenda-a-importancia-das-regioes-hidrograficas-do-brasil>. Acesso em 15 de junho de 2019.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Disponível em http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view/ Acesso em 10 de junho de 2019.

PRESIDÊNCIA DE REPÚBLICA – CASA CIVIL, Subchefia para assuntos Jurídicos. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6938.htm Acesso em 10 de novembro de 2016.

SALOMONS, W. “Environmental impacts of metals derived from mining activities: process, pretictions, prevention”. 52 (1-2), p. 5-23, 1995.

SIGNINI, R.; ARRUDA, A. F. “O uso de quitosana e derivados como adsorvente de cromo”. Revista Processos Químicos, 4: 8, p. 29-37, 2010.

SILVA FILHO. L. F. Avaliação e modelagem da absorção de H₂S do gás natural em coluna de leito estagnado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química – UFRN, 2013. Tese de Doutorado, 118p.

TREYBAL, R. E. Operaciones de Transferencia de Massa. 2^a Ed. New York, McGraw-Hill, 1980, 78p.

TORRES, A. A. U. Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio, 2007. Dissertação de Metrado, 128p.

TRATA BRASIL. “Situação saneamento no Brasil”. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>. Acessado em 13 de fevereiro de 2019.

TUNDISI, J. G. “Água no Século XXI - Enfrentando a Escassez”. São Carlos-SP, 2010. p. 247.

UNESCO. “Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017”. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247552_por. Acessado em 03 de junho de 2019.

UNICEF. “Crianças morrem diariamente devido à falta de água potável, saneamento básico e higiene, diz UNICEF”. Disponível em: <https://www.unicef.org/brazil/imprensa>. Acessado em 12 de junho de 2019.

UNICEF. “UNICEF alerta: 180 milhões de pessoas de países em conflito não têm água potável”. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/unicef-alerta-180-milhoes-de-pessoas-de-paises-em-conflito-nao-tem-agua-potavel/>. Acessado em 18 de junho de 2019.

VAN KREVELEN, D. W. Properties of Polymers. 3rd Ed. Elsevier, Amsterdam, 1997. p. 28.