

# Membranas Poliméricas de PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub> Impregnado com Fe, Al – Utilização na Recuperação de Efluentes de Galvanoplastia

Joice Andrade de Araújo

Engenharia Civil, Centro Universitário de Volta Redonda

Magmir Metzker Soares, Sheisi Fonseca Leite da Silva, Rui de Góes Casqueira, Dilma Alves Costa  
Departamento de Engenharia Química/IT, UFRRJ

**Resumo:** Neste trabalho foram desenvolvidas membranas filtrantes de materiais híbridos de polietileno de alta densidade modificado com anidrido maleico e ionizado com hidróxido de alumínio (PE-g-MA-Al) (matriz orgânica) e fosfato de alumínio amorfo puro (AIPO<sub>4</sub>) ou impregnado com ferro e/ou alumínio (fase dispersa inorgânica). Essas membranas foram obtidas nas composições de PE-g-MA-Al (M1), PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub> (M2), PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Al (M3), PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Fe (M4) e PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Fe,Al (M5), na proporção de 97/3% em massa, pelo método de “casting”, usando xileno à quente e sob refluxo, como solvente. As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), análise textural, tensão superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV) serviram para comprovar a influência da natureza dos materiais e da metodologia usada na confecção das membranas na incorporação da fase inorgânica na matriz polimérica e nas propriedades dos materiais híbridos resultantes. A aplicação das membranas na recuperação de metais presentes no efluente de galvanoplastia mostrou que a presença do ferro e/ou alumínio influenciou na morfologia e nas propriedades texturais desses materiais, e consequentemente na utilização como membranas mesoporosas de ultrafiltração, com os melhores resultados apresentados por M1 e M3 na recuperação de ferro (32 e 35%) e zinco (62 e 60%).

**Palavras-chave:** Polietileno grafitado com anidrido maleico, fosfato de alumínio, materiais híbridos orgânico-inorgânicos, membranas compósitas, efluentes de galvanoplastia.

## Polymeric Membranes of PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub> Impregnated with Fe, Al - Use in Electroplating Wastewater Recovery

**Abstract:** In this paper filter membranes of hybrid materials of high density polyethylene modified with maleic anhydride and ionized with aluminum hydroxide (PE- g -MA- Al ) (organic matrix) and pure amorphous aluminum phosphate (AIPO<sub>4</sub>) or impregnated with iron and/or aluminum (inorganic dispersed phase) have been developed. These membranes were obtained from the compositions of PE-g-MA-Al (M1), PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub> (M2) PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Al (M3) PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Fe (M4) and PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Fe, Al (M5), at a ratio of 97/3 wt%, using casting with hot xylene as a solvent and under reflux. Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), textural analysis, surface tension and scanning electron microscopy (SEM) were used to demonstrate the influence of the nature of the materials and of the methodology used for obtaining the membranes in the incorporation of the inorganic phase in the polymer matrix and in the properties of the resulting hybrid materials. The application of the membranes in the recovery of metals in the electroplating effluent indicated that iron and/or aluminum affect the morphology and texture properties of these materials. Therefore, they also influence the use of mesoporous membranes for ultrafiltration, where the best results were exhibited by M1 and M3 in recovering iron (32 to 35%) and zinc (62 and 60%).

**Keywords:** Graft polyethylene with maleic anhydride, aluminum phosphate, organic-inorganic hybrid materials, membrane composite, wastewater from electroplating.

## Introdução

Os processos de separação por membranas (PSM) tornaram-se processos industriais técnicos e comercialmente vantajosos, quando comparados aos processos usuais de separação, como filtração simples, destilação, extração, absorção etc, principalmente no que diz respeito à diminuição da demanda energética, aumento na flexibilidade operacional, melhoria na

seletividade e qualidade do produto final<sup>[1,2]</sup>. Esses processos diferem dos processos clássicos de separação, em função do tamanho ou das características físico-químicas das espécies a serem separadas<sup>[1,3]</sup>.

Os principais processos industriais que utilizam membranas são a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF), a osmose inversa (OI), a

**Autora para correspondência:** Dilma Alves Costa, Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia – IT, Universidade Federal de Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, BR 465, km 07, Seropédica, CEP 23890-000, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: dilmaengquim@gmail.com

diálise (D), a permeação de gases (PG) e a pervaporação (PV). A aplicação e a eficiência de cada um desses processos de separação são função da morfologia da membrana, da natureza do material que a constitui, além do tipo de força motriz utilizada<sup>[1,3]</sup>.

Diversos materiais têm sido desenvolvidos com o propósito de serem utilizados, como membranas, nos diferentes processos de separação, dentre esses podem ser mencionados os materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Materiais híbridos, constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, em escala nanométrica, normalmente apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem<sup>[4-6]</sup>.

Materiais híbridos têm sido investigados na preparação de membranas, como Honma e colaboradores (1999) que desenvolveram membranas utilizando SiO<sub>2</sub> e poli(óxido de etileno) – PEO como precursores, visando a obtenção de um material flexível, termicamente estável e contendo condutividade protônica em altas temperaturas, para aplicação como dispositivos eletroquímicos em sensores químicos e células combustíveis<sup>[4]</sup>; Liu e colaboradores (2005) desenvolveram membranas reticuladas, baseadas em materiais híbridos de quitosana, sílica (CSHM) e glicidiloxipropil trimetoxissilano (GPTMS) como agente de reticulação, a fim de aumentar a estabilidade e a permeseletividade das membranas<sup>[7]</sup>; Leite e colaboradores (2009) avaliaram o desenvolvimento de membranas diferenciadas morfologicamente (variação nas dimensões dos poros), utilizando poliamida 6 e argila sem tratamento (MMT) ou tratada (OMMT)<sup>[8]</sup> e Mosa e colaboradores (2010) que desenvolveram membranas híbridas de epoxi, poliestireno e sílica, à partir de organo alcoxissilanos (ortossilicato de tetraetila – TEOS e 3-glicidiloxipropil trimetoxissilano – GPTMS) e 2-alilfenol como precursor orgânico (AP), que além de permitirem a incorporação de grupos SO<sub>3</sub>, aumentando assim a hidrofiliabilidade da membrana, também apresentaram condutividade protônica, flexibilidade, estabilidade térmica e química<sup>[9]</sup>.

Outros autores<sup>[5,10-13]</sup> citam a aplicação de materiais híbrido orgânico-inorgânicos no desenvolvimento de membranas utilizadas nos mais diversos processos de separação e/ou recuperação de materiais, mostrando o significativo interesse na aplicação desses materiais híbrido orgânico-inorgânicos nos últimos anos.

Partindo do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades e a eficiência das membranas de UF, compostas de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico e ionizado com hidróxido de alumínio (PE-g-MA-Al) e fosfato de alumínio (AlPO<sub>4</sub>) impregnado com ferro e/ou alumínio, utilizadas no processo de recuperação de metais de efluentes de galvanoplastia.

## Experimental

### Materiais

Polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) – Polybond 3009 (Crompton do Brasil), MFI = 2,4192 g/10 min, teor de anidrido maleico

≈ 4,0% massa, ρ = 0,95 g/cm<sup>3</sup> (23 °C), T<sub>m</sub> ≅ 127 grau Celsius; xileno (Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda), grau de pureza P.A. (98,5%), ρ = 0,863 kg/L; cloreto de alumínio hexahidratado (Vetec Química Fina Ltda), grau de pureza P.A. PM = 241,43; cloreto férrico hexahidratado (Vetec Química Fina Ltda), grau de pureza P.A., PM = 270,30; hidróxido de amônio (ISO FAR Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda) grau de pureza P.A., PM = 35,05; hidróxido de alumínio (ISO FAR Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda) grau de pureza P.A. PM = 210,66.

### Métodos

#### Preparação das membranas

A ionização do PE-g-MA foi realizada solubilizando-se 10 g de amostra previamente moída em 200 ml de xileno, a quente, sob refluxo, por 30 minutos. Após esse tempo adicionou-se 10 ml de Al(OH)<sub>3</sub> (10% m/v). Essa solução foi mantida em refluxo por mais 2 horas a fim de que ocorressem as reações de hidrólise e de ionização dos grupos de anidrido com o alumínio. A solução resultante foi lavada com acetona, à vácuo. O produto final seco em estufa por 48 horas até peso constante<sup>[14]</sup>.

O fosfato de alumínio (AlPO<sub>4</sub>) amorfo foi sintetizado solubilizando AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O em etanol, a temperatura ambiente, sob agitação, e posterior adição de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, em quantidade equimolar. A solução resultante foi estabilizada em pH = 1,6 e resfriada a 0 °C por 24 horas. Após esse tempo adicionou-se hidróxido de amônia para elevação do pH ± 6,0 e formação do gel (desprotonação do alumínio com formação das espécies poliméricas de fosfato). O gel formado foi lavado com álcool etílico comercial, filtrado à vácuo e seco em estufa a 80 °C por 24 horas<sup>[15,16]</sup>. Os aglomerados formados após à secagem foram desagregados e o pó resultante foi calcinado a 350 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para eliminação de reagentes residuais<sup>[17]</sup>. Esse material foi impregnado com ferro e/ou alumínio utilizando as soluções concentradas de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e/ou AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O<sup>[18]</sup>. As suspensões de AlPO<sub>4</sub> impregnado foram secas em estufa a 100 grau Celsius por 8 horas e calcinadas a 350 °C durante 3 horas<sup>[16]</sup>.

A metodologia adotada na obtenção das membranas de PE-g-MA-Al (M1) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> (Fe e/ou Al) (M2 – M5), foi baseada na pesquisa de Fernandes (2010)<sup>[19]</sup>, onde 1,5 g de PE-g-MA-Al foram solubilizadas em 70 ml de xileno previamente aquecido (90 °C), sob refluxo, por 45 minutos. Após solubilização, adicionou-se 0,045 g do material inorgânico (AlPO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub>-Fe, AlPO<sub>4</sub>-Al ou AlPO<sub>4</sub>-Fe,Al), elevando-se a temperatura até 120 °C, por mais 60 minutos. Cada suspensão do material híbrido orgânico-inorgânico (± 4,0 mL) foi vertida em placas de Petri, recobertas com suporte de papel manteiga, e submetidas à secagem, à temperatura ambiente, por 48 horas. As membranas formadas, ainda contendo resíduo de solvente, foram aquecidas à 140 °C, para total eliminação de solvente<sup>[19]</sup>. Foram obtidas membranas de PE-g-MA-Al (M1), PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> (M2), PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub>-Al (M3), PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub>-Fe (M4), e

PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Fe,Al (M5), todas na composição de 97/3%, em massa.

#### Caracterização das membranas

Essas membranas foram caracterizadas por Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para análise da estrutura química, realizadas em espectrômetro Thermo Nicolet 6700 FT-IR, nas seguintes condições: 128 varreduras, na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, na forma de pastilhas de KBr. O cálculo do índice de grupos carboxilato presentes nas amostras foi feito de acordo com a Equação 1<sup>[20,21]</sup>.

$$\text{Índice de Carboxilato (IC)} = I_{1635} / I_{1473} \times 100 \quad (1)$$

onde I representa a intensidade da banda de absorção. A intensidade das bandas entre 1640-1635 cm<sup>-1</sup>, características de estiramento de íons carboxilatos (COO<sup>-</sup>), de ésteres, foi normalizada utilizando a banda em torno de 1473 cm<sup>-1</sup>, correspondendo a banda de vibração do grupo CH<sub>2</sub> do PE-g-MA. Essa banda foi escolhida por apresentar menor variação de intensidade durante a análise.

A verificação de mudanças na fase cristalina desses materiais, assim como a ocorrência de variação na distância interlamelar foram analisadas por difração de raios X, em difratômetro RIGAKU, nas seguintes condições: radiação K $\alpha$  de cobre, varredura a 4° (2 $\theta$ ) por minuto, no método contínuo, operação a 30 kV e 15 mA, com ângulos inicial e final de 2° e 60° (2 $\theta$ ), respectivamente. Os difratogramas foram usados para cálculo do grau de cristalinidade das membranas, de acordo com a Equação 2<sup>[22,23]</sup>.

$$X_c = A_c / (A_c + A_a) \times 100 \quad (2)$$

onde A<sub>c</sub> representa a soma das áreas dos picos cristalinos e A<sub>a</sub> corresponde à área do halo amorfo.

Ensaio de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> permitiram, a partir das isotermas obtidas, avaliar a área específica, o volume e a distribuição dos poros das membranas, através do Medidor de Área Superficial ASAP 2020. As amostras foram cortadas, pesadas ( $\approx$  0,22 mg) e submetidas ao processo de degasagem para retirada de umidade e desobstrução dos poros, a temperatura de -195 °C, sob fluxo de nitrogênio, durante 12 horas. Após a degasagem, as amostras foram submetidas à análise de adsorção e desorção de N<sub>2</sub>, por 12 horas, utilizando-se o modelo BJH para análise dos dados de porosimetria<sup>[24]</sup>.

A avaliação da estabilidade térmica das membranas foi feita a partir de analisador termogravimétrico, equipamento SDT 2960 da TA Instruments, nas seguintes condições: aquecimento de 25 até 700 °C, atmosfera de N<sub>2</sub>, fluxo de gás de 100 ml/min, taxa de aquecimento de 20 °C/min.

A estrutura morfológica e a dispersão dos materiais inorgânicos na matriz orgânica que compõe as membranas de M1 e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5) foram analisadas por MEV, em Microscópio de Eletrônico de Varredura Cambridge Instrument LTD (CETEM/UFRJ), modelo Stereos Scan200, com uma tensão de aceleração de 20 kV e com uma extensão de

varredura de 250  $\mu$ m e 1,88 mm para amostra (M1), e 3,75 mm e 250  $\mu$ m para as amostras dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5).

A medida de ângulo de contato ( $\theta$ ) foi realizada utilizando o equipamento de medida de ângulo de contato KSV (EMBRAPA/RJ), modelo CAM 101, constituído da câmera registradora das imagens da gota de água deionizada (0,2  $\mu$ L) colocada em contato com a superfície das membranas. O equipamento foi programado para fazer uma medida a cada 1 segundo, num total de 40 medidas, com repetição de 3 vezes para cada amostra. O resultado final representou a média dos valores encontrados.

Após caracterização, as membranas de (M1) e dos materiais híbridos (M2 – M5) foram utilizadas no experimento de filtração do efluente de galvanoplastia, em aparato de laboratório adaptado da bibliografia<sup>[25]</sup>. Para que o processo de filtração ocorresse com total controle das variáveis foi necessário a aferição da pressão requerida no processo ( $\Delta$ P de 620 mm Hg) e do fluxo de permeado, de acordo com a Equação 3. O percentual dos valores de retenção R% foi calculado pela Equação 4. O efluente de galvanoplastia (E2) foi analisado por absorção atômica, no Laboratório de Absorção Atômica do Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. A coloração amarelada das amostras contribuiu também para a quantificação de ferro, além da quantificação de zinco. Foram realizados 2 experimentos com a utilização de 100 ml do efluente à temperatura ambiente. Cada experimento durou  $\pm$  25 minutos, com a filtração de pequenos volumes, a fim de que fosse maximizada a uniformidade da filtração.

$$J = \frac{\text{Volume permeado (V}_p) \times \text{Área superficial da membrana (A}_m)}{\text{Tempo de duração da filtração } (\Delta t)} \quad (3)$$

onde J = Fluxo; V<sub>p</sub> = 0,1L (volume do permeado); A<sub>m</sub> = 0,003848 (área da membrana em m<sup>2</sup>);  $\Delta$ t = 0,25 h (tempo de amostragem para filtração)

$$J = 103,97 \text{ (Fluxo do permeado L/h.m}^2\text{)}$$

$$R\% = (1 - C_p / C_a) \times 100 \quad (4)$$

onde C<sub>p</sub> e C<sub>a</sub> são as concentrações dos íons metálicos, em miligramas por litro, no permeado e na alimentação respectivamente.

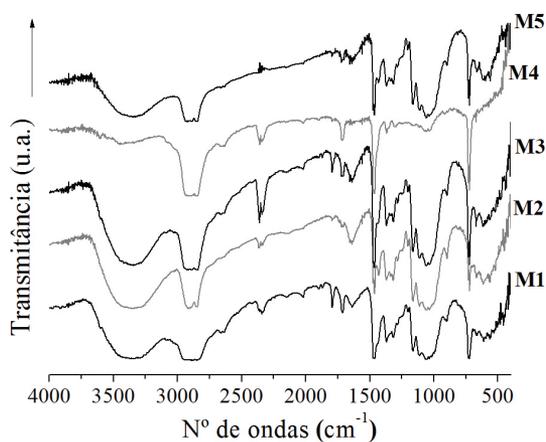
## Resultados e Discussões

Os resultados apresentam as análises de FTIR, DRX, TGA, ensaios de adsorção-desorção de N<sub>2</sub>, análise de ângulo de contato e MEV das membranas compostas de PE-g-MA-Al (M1) e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub> (M2); PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Al (M3); PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Fe (M4) e PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub>-Fe,Al (M5), assim como suas aplicações na recuperação de metais provenientes de resíduos de galvanoplastia.

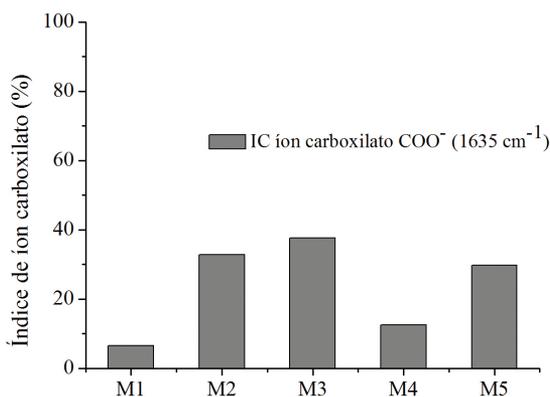
A análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das membranas compostas por PE-g-MA-Al (M1) e pelos materiais híbridos orgânico-inorgânicos de PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub> impregnado com alumínio e/ou ferro (M2 – M5) foi realizada para detecção

da provável interação entre os materiais precursores dessas membranas (Figura 1).

Assim como Jung (1995)<sup>[26]</sup> e Silva e colaboradores (2008)<sup>[27]</sup> os espectros de FTIR das membranas apresentaram bandas de absorção entre 3465-3440  $\text{cm}^{-1}$  e foram atribuídas às vibrações dos grupos OH das ligações Al-OH ou Fe-OH. A presença das bandas de absorção a 1080 e 920  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações das ligações dos grupos O-Al-OH presentes nas membranas, mas também atribuídas à deformação de ligações Fe-OH, podendo esta última ser mascarada por uma absorção larga em torno de 750  $\text{cm}^{-1}$ . A presença dessas bandas confirma a obtenção do material híbrido orgânico-inorgânico, mas também a impregnação dos íons alumínio nos grupos de anidrido maleico e de ferro e/ou alumínio no fosfato. Também puderam ser identificadas duas bandas entre 1640-1635  $\text{cm}^{-1}$  e a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas, assim como Silverstein e Webster (2000), foram atribuídas à deformação axial assimétrica de íons carboxilatos ( $-\text{COO}^-$ )<sup>[28]</sup>. Utilizando os valores de absorbância dessas bandas, pode-se calcular os valores de índice de íons carboxilato (IC<sup>-</sup>), adaptando a Equação 1<sup>[20,21]</sup> para a banda ocorrida em torno de 1635  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2).



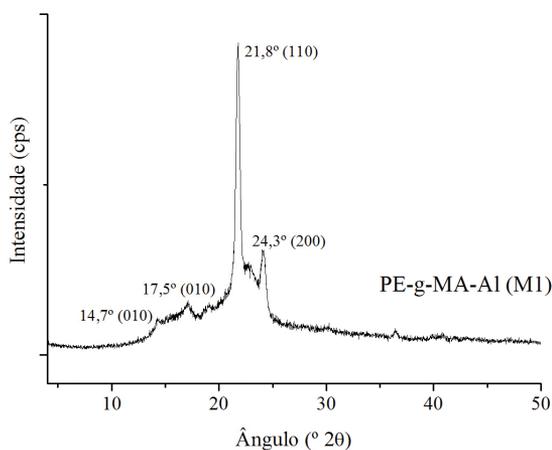
**Figura 1.** Espectros de FTIR de todas as membranas compostas de PE-g-MA-Al (M1) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al/ $\text{AlPO}_4$  e impregnado com ferro e/ou alumínio (M2 – M5).



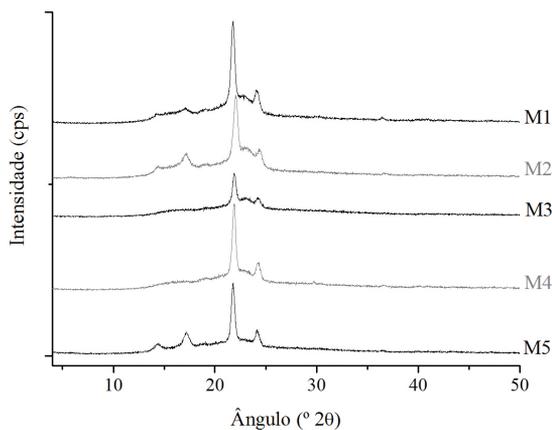
**Figura 2.** Índices de íons carboxilato (IC<sup>-</sup>) obtidos a partir da Equação 1 para as membranas compostas de PE-g-MA-Al (M1) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al/ $\text{AlPO}_4$  e impregnado com ferro e/ou alumínio (M2 – M5).

Pode ser verificado pela Figura 2 que as membranas M1 e M4 apresentaram os valores mais baixos de índice de íons carboxilato. Esses baixos índices podem estar relacionados com a baixa concentração de grupamentos de anidrido maleico ionizados pelo hidróxido de alumínio que interagiram com o material inorgânico (M5). A adição do fosfato de alumínio ao polímero graftizado aumentou consideravelmente este índice, comprovando a interação entre o material orgânico e inorgânico. A presença do fosfato de alumínio impregnado com alumínio aumentou ainda mais o índice de íons carboxilatos, mostrando que a presença do alumínio auxiliou na interação entre os materiais orgânico e inorgânico, disponibilizando uma maior percentagem de íons carboxilato. Entretanto, a presença do ferro no fosfato de alumínio (M4 e M5) acarretou na diminuição dos índices de íons carboxilatos, mostrando que o ferro pode estar interferindo na interação entre os grupos do anidrido maleico e o fosfato de alumínio.

As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas de raios X das membranas compostas pelo material polimérico puro PE-g-MA-Al (M1) e pelos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5).



**Figura 3.** Difratograma de raios-X da membrana composta de PE-g-MA-Al (M1).

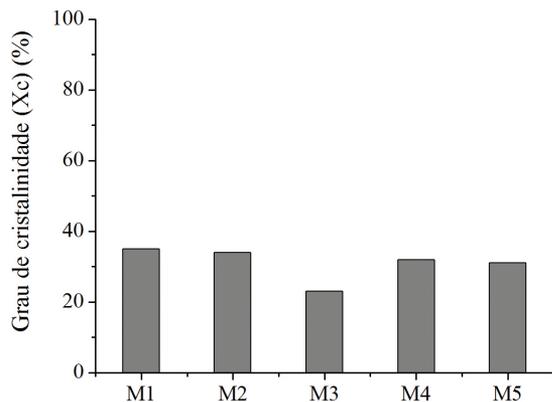


**Figura 4.** Difratogramas de raios-X das membranas compostas de PE-g-MA-Al (M1) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al/ $\text{AlPO}_4$  e impregnado com ferro e/ou alumínio (M2 – M5).

Pode-se verificar a partir desses difratogramas que tanto o PE-g-MA-Al (Figura 3), quanto os materiais híbridos (Figura 4) apresentaram os dois picos de difração relacionados à estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno, em torno de 21,8° e 24,3° (2θ), mas também apresentaram dois novos picos, em torno de 14,7° e 17,5° (2θ), relacionados à estrutura metaestável monoclinca do polietileno. O aparecimento dos picos referentes a estrutura monoclinca do polietileno foi atribuído ao tratamento térmico durante a ionização do PE-g-MA, e ao tempo de evaporação do solvente (xileno), no processo de obtenção das membranas (M1 – M5), como descrito na metodologia. O tempo de solubilização das partículas de PE-g-MA-Al, em grande quantidade de solvente previamente aquecido, e a evaporação controlada do solvente contribuíram para que as cadeias poliméricas ganhassem mais mobilidade e fossem induzidas a modificar a sua ordenação, acarretando na formação de cristais de estruturas adversas aos normalmente encontrados no polietileno cristalino. Também pode ser verificado que houve um ligeiro deslocamento do pico em torno de 21°. A presença do AlPO<sub>4</sub> impregnado com ferro ou ferro e alumínio intensificou ligeiramente os picos de cristalinidade. Essa intensificação pode ser atribuída a presença de ferro (material cristalino) na estrutura do material inorgânico, interagido com o polímero modificado. Não foi observado, porém, nenhum deslocamento significativo dos picos de cristalinidade, concluindo-se que não houve alteração significativa da distância interplanar da estrutura morfológica do PE-g-MA-Al. De acordo com a Equação 2, o grau de cristalinidade das membranas de PE-g-MA-Al e de materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> e impregnado com ferro e/ou alumínio, utilizados na recuperação do efluente foi determinado através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0.

A Figura 5 apresenta a variação do grau de cristalinidade dessas membranas de acordo com a sua composição.

Essa figura comprova a eficiência da metodologia adotada na obtenção das membranas, garantindo maior interação entre os componentes dos materiais híbridos



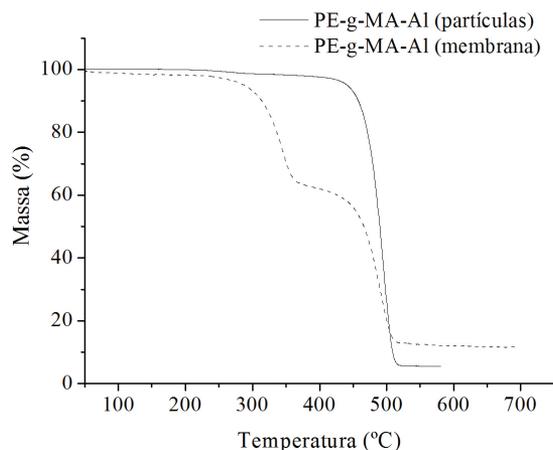
**Figura 5.** Gráfico do Grau de cristalinidade (Xc) das membranas compostas de PE-g-MA-Al (M1) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> e impregnado com ferro e/ou alumínio (M2 – M5).

orgânico-inorgânicos, mostrada pela variação do grau de cristalinidade (DRX). A presença do alumínio no material inorgânico AlPO<sub>4</sub>-Al diminuiu consideravelmente o grau de cristalinidade do material híbrido PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub>-Al (M3). Essa diminuição da cristalinidade pode ser atribuída a maior interação entre o polímero cristalino e o material amorfo AlPO<sub>4</sub>-Al, pela afinidade entre o alumínio, acarretando na diminuição da cristalinidade do material híbrido resultante.

De acordo com a literatura<sup>[29]</sup> o polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta grau de cristalinidade entre 60-90%. Entretanto, as membranas desenvolvidas neste estudo, obtidas pela técnica de “casting”, contendo PEAD graftizado com ± 3,0% de grupos anidrido maleico, neutralizados com hidróxido de alumínio, apresentaram grau de cristalinidade menor do que os valores encontrados na literatura para o polietileno. Essa diminuição da cristalinidade foi atribuída a desorganização das cadeias de polietileno graftizado com anidrido maleico e ionizado com hidróxido de alumínio. Também pode ser observado pela Figura 5 que a presença do elemento ferro auxiliou no aumento da cristalinidade, tanto para o material híbrido PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub>-Fe (M4), quanto para PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub>-Fe,Al (M5), porém todos os materiais híbridos apresentaram cristalinidade ligeiramente mais baixa do que o PE-g-MA-Al (M1).

A Figura 6 apresenta as curvas termogravimétricas do polímero PE-g-MA-Al sob a forma de pó e sob a forma de membrana.

Pode ser observado por esta figura que a curva termogravimétrica do PE-g-MA-Al sob a forma de pó mostra o início da degradação térmica a 280 °C com perda de massa contínua até ± 520 °C. Essa perda de massa contínua foi atribuída ao processo de despolimerização das cadeias de polietileno, por degradação térmica, e ocorreu em um único estágio<sup>[16]</sup>. No caso do PE-g-MA-Al sob a forma de membrana (M1), esta apresentou dois patamares de degradação térmica. O primeiro patamar iniciou a perda de massa em torno de 240 °C e alcançou a temperatura de ± 360 °C, onde a perda de massa foi máxima. Essa perda de massa foi atribuída a degradação térmica das cadeias de polietileno. O



**Figura 6.** Curvas termogravimétricas das amostras de PE-g-MA-Al puro, sob a forma de pó e como membrana (M1).

segundo patamar de degradação iniciou na temperatura de 360 °C e terminou também em torno de 520 °C. Esse patamar de perda de massa foi atribuído à degradação dos grupamentos carboxílicos ionizados com alumínio, como Melo (2007) verificou em seu estudo da funcionalização da celulose com anidrido ftálico<sup>[30]</sup>. O processo de formação das membranas por “casting” favoreceu a interação entre o elemento alumínio e os grupamentos de anidrido maleico, tornando esses grupamentos mais resistentes termicamente, mas ao mesmo tempo diminuiu a cristalinidade do PE-g-MA-Al, e conseqüentemente aumentou a mobilidade das cadeias, tornando-as menos estáveis termicamente<sup>[31]</sup>.

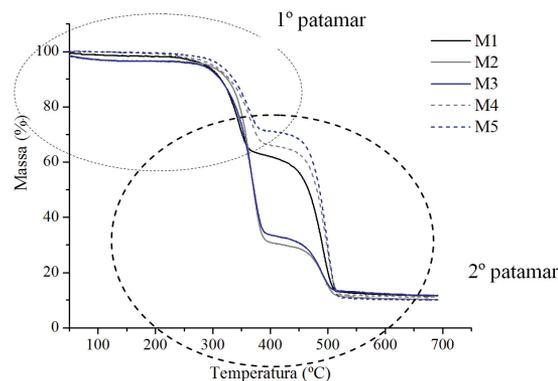
A Figura 7 apresenta as curvas termogravimétricas das membranas dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5).

As curvas termogravimétricas das membranas de materiais híbridos também apresentaram dois patamares de degradação térmica, atribuídos a degradação térmica das cadeias menores de polietileno e a degradação dos grupamentos carboxílicos ionizados com alumínio e/ou interagidos com o material inorgânico. A ligeira perda de massa em temperatura entre 60-120 °C, apresentada pelas amostras M2 e M3 foi atribuída a evaporação de solvente utilizado no preparo das mesmas. As amostras contendo o elemento ferro (M4 e M5) praticamente não apresentaram esse comportamento, que foi atribuído a interferência do átomo de ferro na estrutura morfológica desses filmes híbridos, ocasionando menor retenção de solvente e aumentando a estabilidade térmica das cadeias de polietileno, confirmada pela menor quantidade de massa perdida no primeiro patamar. A presença do material inorgânico puro ou modificado (M2 ou M3 – M5) proporcionou somente um ligeiro aumento nas temperaturas iniciais de degradação do material compósito. Essa baixa variação de temperatura foi atribuída às interações entre os materiais (orgânico e inorgânico), ainda que existentes, mas não suficientes para aumentar a estabilidade térmica desses materiais híbridos, como mostrado na Tabela 1. Analisando os resultados apresentados nessa tabela pode-se verificar que a presença de qualquer um dos materiais inorgânicos aumentou ligeiramente a resistência térmica do polímero modificado e que a presença do elemento ferro acarretou na maior variação da temperatura inicial de degradação. Este fato está condizente com os dados de FTIR e DRX que comprovam que a presença do ferro interfere na ordenação das cadeias do polietileno e na interação entre os grupos do anidrido maleico e o fosfato de alumínio.

As propriedades texturais das membranas desenvolvidas foram verificadas através da técnica de adsorção-desorção de N<sub>2</sub>. Com o perfil das isotermas obtidas, pode-se fazer uma análise a respeito da textura desses materiais sólidos. As membranas de (M1) e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5) foram classificadas como materiais mesoporosos, com dimensões podendo variar entre 2-50 nm (diâmetro de poros), de poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas, no qual subentende ser característico da matriz de PE-g-MA-Al<sup>[32]</sup>.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos através da análise adsorção-desorção de N<sub>2</sub> das membranas de (M1) e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5).

Pode ser observado por esses resultados que o fosfato puro possui elevada área superficial e grande volume total de poros, confirmando a característica adsorvente do material, embora seja um material amorfo. A membrana M1, apesar de apresentar alguma cristalinidade, apresenta uma área superficial e volume de poros muito baixos em comparação ao fosfato de alumínio amorfo. No entanto, sua área superficial e volume de poros são ligeiramente superiores às membranas M3 e M5. Esses resultados comprovam que a impregnação do material inorgânico interfere na textura dos materiais híbridos. No entanto, a impregnação do fosfato de alumínio com ferro acarretou em uma área e volume de poros dez vezes maior do que para os outros materiais híbridos, concluindo-se que o tamanho do átomo de ferro interfere na estrutura do



**Figura 7.** Curvas termogravimétricas das membranas compostas de PE-g-MA-Al (M1) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> e impregnado com ferro e/ou alumínio (M2 – M5).

**Tabela 1.** Valores de temperaturas iniciais de degradação térmica das membranas (T<sub>onset</sub>).

Amostras	1º Patamar	2º Patamar
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)
Membrana M1	304,6	440,9
Membrana M2	316,1	463,1
Membrana M3	308,5	464,7
Membrana M4	318,8	462,1
Membrana M5	320,0	472,1

**Tabela 2.** Propriedades texturais das membranas de (M1) e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5).

Amostras	Área (BET) (cm <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (BJH) (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de Poros (BJH) (Å)
AlPO <sub>4</sub>	162	0,93	230
Membrana M1	0,4521	0,0056	306
Membrana M2	0,1723	0,0056	334
Membrana M3	0,1225	0,0038	146
Membrana M4	1,92	0,015	266
Membrana M5	0,1202	0,001	350

1 Å = 0,1nm.

material híbrido, e consequentemente, aumenta o volume dos poros.

A Tabela 3 apresenta a medida do ângulo de contato das membranas de (M1) e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5). A utilização do PE-g-MA-Al mostrou ser eficiente na interação com os materiais inorgânicos ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ -Al,  $\text{AlPO}_4$ -Fe ou  $\text{AlPO}_4$ -

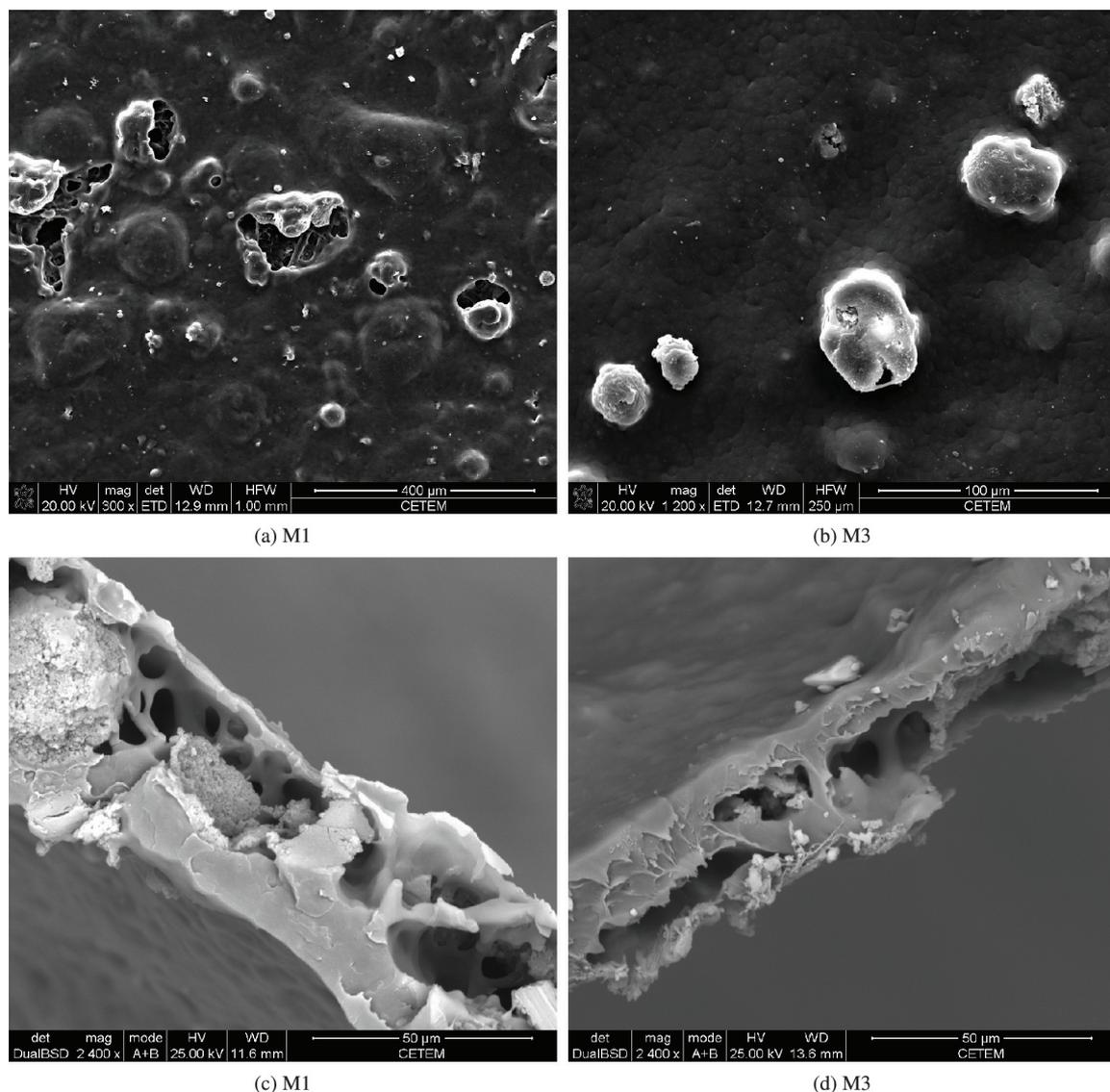
**Tabela 3.** Medida do ângulo de contato das membranas de (M1) e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (M2 – M5).

Amostras	Ângulo de Contato ( $\theta$ )
Membrana M1	100,5
Membrana M2	78,5
Membrana M3	78,5
Membrana M4	83,8
Membrana M5	85,9

Fe,Al), visto a alteração das propriedades superficiais apresentadas pelas membranas dos materiais híbridos. O aumento da hidrofiliicidade das membranas M2 e M3, quando comparadas à amostra de M1 foi atribuído ao caráter hidrofílico do alumínio presente nas amostras. As amostras contendo ferro (M4 e M5) mostraram que o caráter mais hidrofóbico do elemento ferro aumentou a hidrofobicidade das membranas dos materiais híbridos, e consequentemente influenciou na sua eficiência e análise estrutural. Porém todas as amostras de materiais híbridos apresentaram maior hidrofiliicidade do que a amostra de PE-g-MA-Al (M1).

A Figura 8 apresenta as micrografias (MEV) das superfícies superiores e das seções transversais das membranas (M1) e (M3).

As micrografias das superfícies superiores (Figura 8a) apresentam camadas densas não porosas<sup>[33]</sup>, com grandes



**Figura 8.** Micrografias das membranas compostas de PE-g-MA-Al (M1) e do material híbrido de PE-g-MA-Al/ $\text{AlPO}_4$ -Al (M3) - (a) e (b) superfícies superiores, com aumento de 300 e 1200X, (c) e (d) seções transversais, com aumento de 2400X.

**Tabela 4.** Eficiência de retenção do zinco e do ferro no efluente E.

Retenção de Zn e Fe – E2	R(%) de Zn	Desvio Padrão de Zn	R(%) de Fe	Desvio Padrão de Fe
Filtrado em M1	62	0,60	32	4,53
Filtrado em M2	52	0,27	32	5,71
Filtrado em M3	60	0,46	35	1,62
Filtrado em M4	38	0,30	27	4,94
Filtrado em M5	57	0,16	33	0,09

R(%) - coeficiente de retenção; pH=11.

aglomerados que foram atribuídos aos elementos metálicos alumínio e/ou ferro, presentes tanto na membrana M1, quanto nas membranas de materiais híbridos orgânico-inorgânicos M2 – M5 (não apresentadas na figura). No entanto, pode-se observar que as membranas contendo os materiais inorgânicos (M2 – M5) apresentaram as superfícies superiores do polímero menos rugosas, como mostrado pela micrografia de M3 (Figura 8b). Este comportamento foi atribuído a melhor adesão entre os componentes dos materiais híbridos, como já observado pela pequena diminuição da cristalinidade e pelas pequenas variações das temperaturas de degradação térmica desses materiais. Além disso, a presença dos metais, tanto ligado ao polímero, quanto impregnados ao material inorgânico, proporcionou a obstrução dos poros existentes ou o colapso dos mesmos, como mostrado pelas micrografias da Figura 8c e d. Essa obstrução foi verificada pela diminuição das áreas internas quando comparados os valores de M1 e, principalmente, M2, M3 e M5 (Tabela 2).

A Tabela 4 apresenta os coeficientes de retenção do zinco e do ferro, presentes no efluente de galvanoplastia E, em pH = 11. O efluente de galvanoplastia apresentou a concentração de 1,968 mg/l de zinco e 105,56 mg/l de ferro, antes do processo de filtração por membrana. Essas medidas de antes e após a filtração foram determinadas por absorção atômica.

Na aplicação dos materiais híbridos como membranas filtrantes, os coeficientes de retenção do zinco mostraram ser estes mais eficientes e seletivos. Essa eficiência foi atribuída ao pH da solução, pois no pH de ensaio tanto o zinco, quanto o ferro podem estar presentes na forma de complexos de tetrahidroxizincato e tetracianozincato, e ferrocianeto, respectivamente<sup>[34,35]</sup>. A eficiência e a seletividade também foram atribuídas a soma das características das membranas de M1 e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos M2 – M5, como o grau de cristalinidade, a afinidade entre íons de zinco presentes no efluente com o fosfato (adsorvente), tamanho das moléculas de zinco complexado retidas nos poros das membranas, e também pela presença do alumínio na composição das membranas, que parece exercer uma grande influência no poder adsorvente destes materiais. Na retenção do ferro, os valores foram semelhantes para quase todas as membranas. Esse comportamento pode estar também relacionado com o pH do efluente, pois neste pH, a probabilidade do ferro estar presente sob a forma de complexo é muito maior, facilitando a sua remoção, independentemente da característica e do tipo de membrana. A membrana (M4) apresentou a mais baixa eficiência, quando comparada aos outros materiais

híbridos, muito provavelmente devido a repulsão entre os mesmos elementos (ferro). Comparando os resultados de efetividade das membranas, pode-se observar que as membranas M1 e M3 foram as que demonstraram ser mais efetivas na retenção desses íons, muito provavelmente devido a maior disponibilidade dos íons de alumínio agindo, possivelmente, como coagulante e auxiliando na retenção dos íons presentes nos efluentes.

## Conclusões

A metodologia utilizada na obtenção das membranas de PE-g-MA-Al e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> impregnado com ferro e/ou alumínio mostrou ser eficiente na interação entre os materiais. Esta interação pode ser confirmada pela presença de bandas de FTIR referentes ao polietileno e ao fosfato de alumínio puro ou impregnado com ferro e/ou alumínio, além da variação de intensidade das bandas de íon carboxilato, o qual comprova a interação entre os materiais. A interação entre esses materiais também foi comprovada pela variação do grau de cristalinidade das membranas, a partir da análise de DRX; pela ligeira variação das temperaturas de degradação térmica destes materiais, comprovada pela análise de TGA; pela diminuição do volume de poros mostrado pela análise adsorção-desorção de N<sub>2</sub> e pela melhoria na homogeneidade (menos rugosidade) na superfície superior das amostras, mostrada pelas micrografias. A aplicação desses materiais híbridos mostrou ser característica de membranas de ultrafiltração. Entretanto, esta aplicabilidade foi correlacionada ao tipo de íon a ser retido, de acordo com os parâmetros de concentração e pH das amostras. Os resultados obtidos foram comprobatórios, visto a efetividade na remoção dos metais de Ferro e Zinco, onde a remoção em pH básico ( $\cong 11,0$ ) demonstrou ser superior devido a formação de complexos de massa molar superior, o que proporcionou maior retenção destes pelas membranas.

## Agradecimentos

Pelo financiamento da pesquisa, a partir da bolsa de mestrado REUNI de Joice Andrade de Araújo e pelas bolsas de iniciação científica PIBIC/CNPq/UFRRJ de Magmir Metzker Soares e Sheisi Fonseca Leite da Silva.

## Referências Bibliográficas

1. Harbert, A. C.; Borges, C. P. & Nobrega, R. - “Processos de Separação por Membranas”, E-papers, Rio de Janeiro (2006).
2. Lopes, A. C. - “Estudo da Degradação de Membranas Poliméricas de Nanofiltração Comerciais por Hipoclorito

- de Sódio”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2006).
3. Strathmann, H. - “*Synthetic Membranes and Their Preparation*”, in: Handbook of Industrial Membrane Technology, M. C. Porter, Noyes Publications, Nova Jersey (1990).
  4. Honma, I.; Takeda, Y. & Bae, J. M. - Solid State Ionic, **120**, p.255 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00562-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00562-1)
  5. José, N. M. & Prado, L. A. S. A. - Quim. Nova, **28**, p.281 (2005).
  6. Armoa, M. H. & Jafelicci Junior, M. - Ciênc. Tecnol., **2**, p.80 (2011).
  7. Liu, Y. L.; Su, Y. H.; Lee, K. R. & Lai, J. Y. - J. Memb. Sci., **251**, p.233 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.003>
  8. Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; Lira, H. L.; Barbosa, R. & Ito, E. N. - Polímeros, **19**, p.271 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000400005>
  9. Mosa, J.; Durán, A. & Aparicio, M. - J. Memb. Sci., **361**, p.135 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.063>
  10. Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P. & Popall, M. - J. Mater. Chem., **15**, p.3559 (2005). <http://dx.doi.org/10.1039/b509097k>
  11. Liu, Q.; Wang, T.; Guo, H.; Liang, C.; Liu, S.; Zhang, Z.; Cao, Y.; Su, D. S. & Qiu, J. - Microporous Mesoporous Mater., **120**, p.460 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.029>
  12. Dobre, L. M.; Stoica, A.; Stroescu, M.; Jinga, S.; Jipa, I. & Dobre, T. - U.P.B. Sci. Bull., Series B, **72**, 4, (2010).
  13. Thanganathan, U. - J. Mater. Chem., **21**, p.456 (2011). <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm02504f>
  14. Jiang, C.; Filippi, S. & Magagnini, P. - Polym. Test., **22**, p.191 (2003).
  15. Almeida Junior, R. J. C.; Cavalcante, A. M.; Benício, E. L.; Machado Junior, H. F. & Gamallo, O. D. - “*Síntese e caracterização de AlPO<sub>4</sub> amorfos de elevada área específica*”, in: Anais do IV COBEC-IC, nº 184, Maringá, PR (2001).
  16. Rosa, C. H. S. S. “*Desenvolvimento e Avaliação das Propriedades de Compósitos de Fosfato de Alumínio Amorfo e Polietileno-g-Anidrido Maleico*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil (2008).
  17. Bautista, F. M.; Caballero, V.; Campelo, J. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; Romero, I.; Serrano, I. & Llobet, A. - Topics in Catalysis, **40**, p.1 (2006).
  18. Costa, S. R. R. “*Caracterização e Avaliação Catalítica de Zeólitas ZSM-5 Modificadas*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1991).
  19. Fernandes, M. T. C. A. “*Membranas Isotrópicas e Anisotrópicas Densas Baseadas em Polímeros Naturais para Desidratação de Etanol por Pervaporação*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2010).
  20. Stark, N. M. & Matuana, L. M. - Polym. Degrad. Stabil., **86**, p.1 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.002>
  21. Kumanayaka, T. O.; Parthasarathy, R. & Jollands, M. - Polym. Degrad. Stabil., **95**, p.672 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.036>
  22. Salmoria, G. V.; Ahrens, C. H.; Villamizar, F. A. Y. & Sabino Netto, A. C. - Polímeros, **18**, p.262 (2008).
  23. Pértile, R. A. N. - “*Estudo In Vitro da Interação da Linhagem de Fibroblastos L929 com Membranas de Celulose Bacteriana para Aplicações em Engenharia de Tecidos*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (2007).
  24. Brunauer, S.; Emmett, P. & Teller, E. - J. Am. Chem. Soc., **60**, 2, p.309 (1938). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>
  25. Eckenfelder Junior, W. - “*Industrial Water Pollution Control*”, McGraw Hill, p.331 (1989).
  26. Jung, C. W. - Magnetic Resonance Imaging, **13**, 5, p.675 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0730-725X\(95\)00023-A](http://dx.doi.org/10.1016/0730-725X(95)00023-A)
  27. Silva, L. B.; Dick, D. P. Inda Jr., A. V. - Ciênc. Rural, **38**, p.1167 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782008000400044>
  28. Silverstein, R. M. & Webster, F. X. - “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. (2000).
  29. Coutinho, F. M. B.; Mello, I. M. & Santa Maria, L. C. - Polímeros, **13**, p.1 (2003).
  30. Melo, J. C. P. “*Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – Adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos*”, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2007).
  31. Santos, K. S. “*Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2007).
  32. Araújo, J. A. “*Materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> impregnado com Fe,Al utilizados como membranas poliméricas na recuperação de efluentes de galvanoplastia*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil (2011).
  33. Poletto, P.; Duarte, J.; Thürmer, M. B. & Zeni, M. - Rev. Iberoam. Polím., **11**, p.550 (2010).
  34. Riani, J. C.; Leão, V. A.; Silva, C. A.; Silva, A. M.; Bertolino, S. M. & Lukey, G. C. - Braz. J. Chem. Eng., **24**, p.421 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322007000300011>
  35. Quirrenback, H. R. “*Determinação das constantes de estabilidade, síntese e caracterização dos complexos de ácido fítico com os íons Fe (II) e Fe (III)*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil (2007).

Enviado: 19/08/12  
Reenviado: 10/12/12  
Aceito: 25/03/13