

Preparação de Membranas Poliméricas e Aplicação como Proposta Investigativa Interdisciplinar para o Ensino de Química

Preparation of Polymeric Membranes and Application as an Interdisciplinary Investigative Proposal for Teaching Chemistry

Gabriel B. de Carvalho,^{a,*} Pedro E. Costa,^a Luis C. de Moraes,^a Daniel Pasquini^b

^a Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Av. Frei Paulino 30, Nossa Sra. da Abadia, CEP 38025-180, Uberaba-MG, Brasil.

^b Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, Santa Mônica, CEP 38408-100, Uberlândia-MG, Brasil

*E-mail: gabriel_badagnani@hotmail.com

Recebido em: 15 de Agosto de 2022

Aceito em: 17 de Abril de 2023

Publicado online: 16 de Maio de 2023

This article aims to report the results of an experimental research activity developed during a semester in which the discipline of Physical-Chemistry II was selected in a degree course in Chemistry. Students carried out the preparation of polymeric membranes using polyetherimide (PEI) as the agent of forming membranes, N-methyl pyrrolidone (NMP) as the solvent and polyethylene glycol (PEG-200) and dimethylformamide (DMF) as the porosity-forming agents. The methodology adopted in this activity consisted of six steps: (1) proposal of the experiment, (2) identification of the necessary materials, (3) elaboration of the membrane compositions, (4) design of the experimentation, (5) analyzes and tests of the produced membranes, (6) finalization with discussion of the results obtained. The didactic proposal proved to be essential for active learning by students as well as remembering fundamental concepts of chemistry in laboratory experimentation in higher education.

Keywords: Polymeric membranes; investigative experience; interdisciplinarity; chemistry teaching.

1. Introdução

De modo geral, discentes mostram diversos tipos de dificuldades de aprendizagem no ensino de ciências exatas, por falta de interdisciplinaridade e contextualização, poucos alunos conseguem assimilar de forma satisfatória o conteúdo dado em sala de aula, contribuindo para aumentar o desinteresse pelas disciplinas¹.

O investimento em atividades experimentais visando o Ensino de Química tem evidenciado resultados que mostram a importância da experimentação para o processo de ensino-aprendizagem de Química e Ciências. A experimentação tem a capacidade de despertar o interesse dos alunos e é comum ouvir professores mencionarem que contribui com relevância para que haja uma melhora na capacidade de aprendizagem, pois a construção do conhecimento científico/formação do pensamento é favorecida mediante uma abordagem experimental e se dá majoritariamente no desenvolvimento de atividades investigativas².

De acordo com Ferreira³, a experimentação apresenta contribuições como: motivar e despertar a atenção dos alunos; desenvolver trabalhos em grupo; ajudar na iniciativa e tomada de decisões; estimular a criatividade; aprimorar a capacidade de observação e registro; analisar dados e propor hipóteses para os fenômenos; aprender conceitos científicos; detectar e corrigir erros conceituais dos alunos; compreender a natureza da ciência; compreender as relações entre ciência, tecnologia e sociedade; e aprimorar habilidades manipulativas³. A experimentação no ensino é uma atividade que permite refletir e articular em relação aos fenômenos e teorias. Sendo assim, aprender ciência deve ser sempre fazer relações entre o fazer e o refletir⁴.

A relevância da experimentação é claramente percebida, como por exemplo, na proposta utilizada por Borges *et al.*⁵ em que se evidencia a efetividade de metodologias experimentais alternativas por meio de elaboração dos próprios estudantes o planejamento, desenvolvimento apresentação e discussão sobre os experimentos, resultando no aprendizado ativo, reflexivo e investigativo por alunos⁵.

Dessa maneira, pesquisas na área de experimentação mostram possibilidades de experimentos simples e que utilizam materiais de fácil acesso, aparatos simples e de fácil manuseio servindo para auxiliar e ajudar o professor no desenvolvimento dos conhecimentos⁶. Além disso, associar o trabalho em equipe é essencial para promover trocas de experiências; discussões pertinentes ao enriquecimento do conhecimento; dividir responsabilidades, e assim

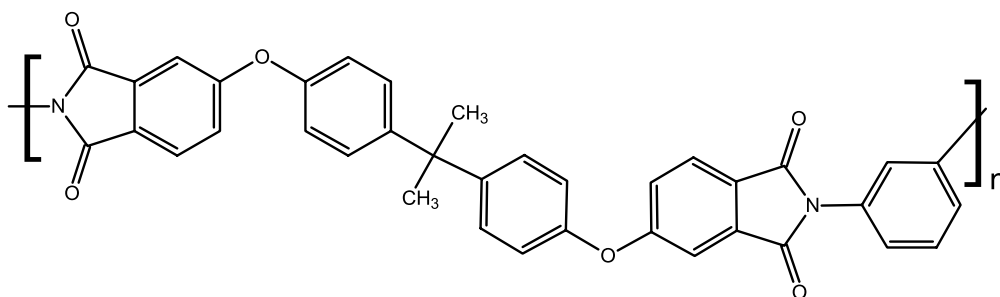


Figura 1. Estrutura da polietierimida (PEI)

as atividades experimentais em grupo torna-se uma ótima maneira para o aluno desenvolver habilidades essenciais³.

Diante do exposto, os graduandos foram convidados a pensarem na construção de diferentes membranas poliméricas a fim de aplicarem as mesmas como barreiras permeáveis, com o intuito de avaliarem se ocorreria a migração de íons a partir de um compartimento contendo solução de cloreto de sódio para outro contendo apenas água deionizada. Desta forma, este artigo relata a realização de uma atividade experimental para a elaboração dessas diferentes membranas poliméricas que ocorreu durante um semestre, na disciplina de Físico Química II no curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

2. Fundamentação Teórica

Neste tópico apresentamos alguns conceitos importantes que fundamentaram o desenvolvimento da atividade experimental e que foram estudados no andamento da disciplina de Físico Química II.

2.1. Membranas poliméricas

Membrana polimérica pode ser definida como uma barreira que seleciona e restringe a passagem de uma ou várias espécies químicas presentes na solução⁷. Nesse trabalho foram produzidas membranas poliméricas a partir do polímero polietierimida (PEI). Os polímeros que são usados para produzir as membranas poliméricas possuem elevada massa molar e possuem unidades que se repetem ao longo da cadeia principal, essas unidades são chamadas de meros⁸. Existem diversas técnicas para preparar membranas poliméricas e estas permitem produzir uma imensa variedade de membranas para diversas aplicações. Por exemplo, usando a técnica de inversão de fases com imersão-precipitação, pode-se produzir membranas poliméricas isotrópicas porosas utilizadas em diálise, anisotrópicas com pele porosa empregadas em processos de microfiltração (MF) ou de ultrafiltração (UF) e anisotrópicas com pele densa, integrais ou compostas, aplicadas em processos de osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), permeação de gás ou pervaporação⁹.

2.2. Polietierimida (PEI)

A polietierimida é um polímero aromático de alta performance, cuja representação esquemática da sua estrutura, dando ênfase na unidade monomérica, é mostrada na Figura 1. É um polímero que oferece alto desempenho térmico, mecânico e elétrico. Apresenta alta resistência e rigidez, resistência a tração, boa estabilidade dimensional e é fisiologicamente inerte.

2.3. *N*-metil pirrolidona (NMP)

A *N*-metil-pirrolidona ou 1-metil-2-pirrolidona é um composto químico com uma estrutura de amida cíclica de cinco membros, sendo um líquido claro e levemente amarelado miscível com água e solventes tais como álcoois, cetonas e outros. Devido as suas propriedades solventes é usado para dissolver uma ampla variedade de substâncias químicas, especialmente no campo dos polímeros. Sua estrutura é mostrada na Figura 2.

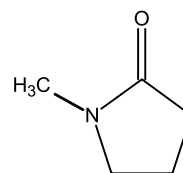


Figura 2. Estrutura química da *N*-metil-pirrolidona (NMP)

2.4. Polietileno glicol (PEG)

Polietileno glicol (PEG), cuja estrutura está apresentada na Figura 3, é um composto sintético, não tóxico, incolor, solúvel em água e em solventes orgânicos e tem muitas aplicações tanto na área da indústria médica quanto nos setores químicos, sendo que neste último caso o PEG é ótimo agente de dispersão. Por ser hidrofílico e solúvel em solventes orgânicos é usado também como aditivo. Testado na mistura com PEI solubilizado em NMP acima de 40% foi observado o início de formação de solução turva, que é um parâmetro que indica a coagulação do PEI pela presença de um não-solvente.

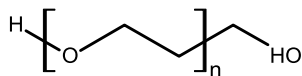


Figura 3. Estrutura química do Polietileno Glicol (PEG)

2.5. Dimetilformamida (DMF)

A dimetilformamida (DMF) é um composto sintético com massa molar de $73,09 \text{ g mol}^{-1}$, sendo um líquido incolor e miscível com água e com a maioria dos líquidos orgânicos. Estruturalmente possui um grupo carbonila que está ligado a um átomo de nitrogênio no qual possui dois grupos metilas (CH_3) ligados covalentemente, como pode ser observado na Figura 4. Efeito de concentração similar ao observado para o aditivo PEG.

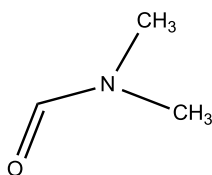


Figura 4. Estrutura química da Dimetilformamida (DMF)

2.6. Difusão em membranas poliméricas

Nas membranas poliméricas, a difusão ocorre quando uma das soluções separadas pela membrana tem uma diferença de concentração, existindo um fluxo da região de alta concentração para região de menor concentração¹⁰. A força motriz para que ocorra a difusão é o gradiente químico gerado devido as diferenças de concentrações.

3. Metodologia

3.1. Atividade prática experimental do tipo investigativa

A atividade experimental investigativa foi esquematizada nas seguintes etapas: 1ª proposta da atividade e do problema, 2ª identificação dos materiais, reagentes e exploração das ideias para resolução do problema, 3ª planejamento das ações/do experimento, 4ª colocando o planejamento em prática e finalmente, na 5ª etapa fazendo medidas condutométricas, analisando, trabalhando os dados e sistematizando o aprendizado.

Este trabalho ancora-se na importância da experimentação no ensino de química, a partir de uma situação de um problema ou uma reação, cria espaços para os alunos refletirem, formulando hipóteses e justificarem suas ideias apoiando-se em seus conhecimentos⁴. A atividade prática de acordo com Hodson (1994)¹¹, pode ser definida como qualquer atividade que faça os alunos pensarem e refletir no lugar de apenas observarem e ouvir as explicações, no qual os alunos produzem o conhecimento¹¹. Isso foi importante para os graduandos terem ciência do planejamento e

seqüências futuras da atividade, situação até então dada como novidade para eles e ainda para discutir ações planejadas para posteriormente avaliar o que foi discutido e realizado de forma coerente.

Em relação aos processos experimentais, o processo de inversão de fases para formação das membranas com possibilidades de alterações nas concentrações e temperaturas, obtendo membranas para diferentes finalidades. A dispersão polimérica é espalhada numa placa de vidro e imersa num banho de não-solvente onde irá ocorrer a mudança de fase do polímero, esse processo se caracteriza por inversão de fase por imersão-precipitação, dessa maneira, os alunos foram apresentados a diversos processos experimentais novos em sua formação acadêmica^{7,11}.

3.1.1. 1ª Etapa: proposta da atividade e do problema

A atividade foi proposta no início do semestre da disciplina de Físico-Química II, de forma a cumprir a carga horária experimental, vale ressaltar que a proposta destaca a utilização do conhecimento químico prévio dos alunos, portanto a temática é pautada para ser executada com alunos que já cursaram química geral, química experimental e quaisquer outras disciplinas que envolvam a fundamentação e experimentação química. Dentre os conceitos estudados em físico-química, o conteúdo sobre difusão de íons foi proposto para ser abordado sob o viés da experimentação. Sendo assim, o principal objetivo foi desenvolver (por meio de experimento) membranas poliméricas por inversão de fases de forma que se pudesse constatar a mobilidade iônica via processo transmembrana. Nesse caso optou-se por avaliar a passagem de eletrólitos entre dois meios aquosos, um contendo solução salina e outro apenas o solvente medindo em tempos específicos a variação da condutividade com um condutivímetro modelo AC-200P no compartimento em que a água pura se encontrava inicialmente. As respostas foram avaliadas considerando as variações na condutividade iônica em função do tempo, os aspectos morfológicos das membranas poliméricas foram observados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por medidas de ângulo de contato (AC).

A turma na qual foi aplicada a proposta era composta de alunos a partir do sexto período, onde todos os discentes cursaram no mínimo de 50% de toda a grade curricular, como a turma de alunos era pequena, foi determinado a formação de um grupo de seis alunos, para produzir as membranas poliméricas com alterações nas concentrações e temperaturas obtendo membranas para diferentes finalidades. Após as membranas prontas, os alunos deveriam testar as membranas com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) de concentração conhecida. Para realizar esse teste o professor ressaltou a importância de conhecer previamente os conceitos sobre difusão de íons, mobilidade iônica, migração de íons e condutividade elétrica para realização da prática.

3.1.2. 2ª Etapa: Identificação dos materiais, reagentes e exploração das ideias para resolução do problema

Após ser determinado a proposta da atividade, foi pensado como seria feito o processo e quais materiais e reagentes seriam necessários. O professor já possuía em seu laboratório um sistema de espalhamento de polímero com controle de velocidade para se produzir as membranas poliméricas, portanto, bastou-se definir as quantidades de cada componente em cada mistura para produzir diferentes membranas. O professor também possuía dois compartimentos de vidro as quais possuíam furos concêntricos, e assim, foi possível uni-las, colocando a membrana polimérica como barreira entre os meios líquidos. Os materiais propostos pelo professor para a produção das membranas foram: - polieterimida (PEI), polímero formador de membrana; - água deionizada, o não solvente para o polímero; -N-metil pirrolidona (NMP), o solvente para o polímero; -N,N-dimetil formamida (DMF) e polietilenoglicol (PEG-200) como agentes formadores de porosidade. Com esses reagentes e a técnica de inversão de fases as membranas poliméricas foram produzidas.

3.1.3. 3ª Etapa: Planejamento das ações/do experimento

Primeiramente, os graduandos determinaram a formação das dispersões poliméricas com as proporções entre o NMP e o PEI, após o professor orientar como as proporções afetam as propriedades das membranas, decidiu-se preparar proporções contendo 80% de NMP e 20% de PEI. Para um grupo de membranas usou-se adição de 40% do aditivo polietilenoglicol 200 e para outro grupo 40% do aditivo dimetilformamida (DMF), ambas as massas de aditivos foram calculadas sobre a massa de PEI. Conclui-se, após discussões dos grupos, por trabalhar com um total de 20 g de NMP/PEI. Utilizando-se do sistema de espalhamento que possui sistema de ajuste de altura manual, estabeleceu-se a altura de 200 micrômetros entre a faca de espalhamento e a superfície da placa de vidro para formação de uma fina camada. Para que fossem produzidas membranas poliméricas com diferentes porosidades, os banhos de imersão foram realizados com água nas temperaturas de 5 °C e 30 °C.

3.1.4. 4ª etapa: Preparação das membranas 80/20 de NMP/PEI com aditivos PEG-200 e DMF

A dispersão polimérica foi preparada aquecendo-se o solvente NMP até 60 °C sob agitação adicionando-se PEI em pequenas porções, o sistema foi mantido nessas condições até a formação de uma mistura homogênea, posteriormente, adicionou-se os aditivos gota-a-gota. Após o preparo das misturas, utilizou-se o processo de espalhamento para formação das membranas. Ao ligar o equipamento, a dispersão viscosa de PEI com aditivos foi espalhada sobre uma placa de vidro, deixando-a secar por 60 segundos. A placa de vidro com o polímero espalhado foi imersa em banho contendo água por 10 minutos para que ocorresse a formação da membrana ocorrendo assim o processo de inversão de^{7,12}. Vale ressaltar que em todo

processo: pesagem, homogeneização, espalhamento da solução, todos os materiais utilizados devem estar 100% secos, para evitar que o polímero entre em contato com a água ocorrendo a inversão de fase antes do momento. Após a formação da membrana, foram feitas três lavagens em água deionizada a 50 °C. As membranas foram identificadas como: PEI8020DMF5; PEI8020DMF30; PEI8020PEG5; PEI8020PEG30, em que PEI8020 = NMP com 80% em massa e PEI com 20% em massa; DMF e PEG são os aditivos formadores de poros e 5 e 30 foram as temperaturas usadas no banho de coagulação formação das membranas.

3.1.5. 5ª Etapa: Realização das medidas condutométricas e sistematização da aprendizagem

Para fazer as medidas, foi construído um sistema, via impressão 3D filamento PET-g, contendo dois compartimentos unidos com parafuso permitindo o acoplamento da membrana polimérica entre os dois compartimentos. O círculo escuro representa a membrana polimérica porosa, sendo o único caminho possível para que ocorra a difusão de íons entre os compartimentos, conforme é visto na Figura 5.

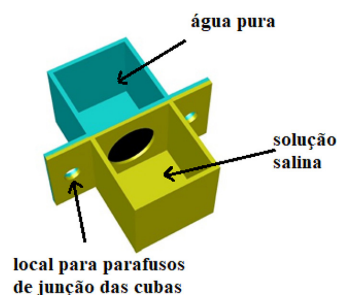


Figura 5. Sistema para estudo da difusão de eletrólitos

Num compartimento colocou-se água pura com condutividade inicial de aproximadamente 7 micro Siemens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$) na temperatura de 25 °C. No outro compartimento, colocou-se solução salina de NaCl 0,25 mol L⁻¹, com condutividade de 26,90 mS cm⁻¹ aferido com padrão de 12,86 mS cm⁻¹ na temperatura de 25 °C, posicionou-se o eletrodo de medidas no compartimento de água pura e em intervalos de tempos definidos fez-se a leitura no condutivímetro.

3.2. Caracterização das membranas poliméricas

Em relação as caracterizações, foram realizadas micrografias utilizando o aparelho CARL ZEISS MOD EVO MA10 disponível na UFU (Departamento de Engenharia Química) de modo a obter informações sobre as características morfológicas das membranas. Também foram feitas análises de ângulo de contato através do equipamento Theta Lite Optical Tensiometer TL100 com CCD de 60 frames/seg disponível na UFTM para obtenção de parâmetros de energia de superfície, a partir destas medidas do ângulo

de contato com diferentes fases líquidas, é possível obter os valores das energias de superfícies das membranas.

4. Resultados e Discussões

Em relação ao processo de inversão de fases, o professor questionou a turma sobre o fato de que sendo a água uma substância hidrofílica e considerada como um “não-solvente” para o polímero PEI dissolvido no solvente NMP, como então as membranas poliméricas com características hidrofóbicas permitiriam a solução salina passar para o outro compartimento do sistema contendo água pura? Tal resposta foi pautada nos resultados obtidos e conceitos assimilados ao longo do curso, foi entendido que abordagens sobre forças intermoleculares, efeito osmótico, tensão superficial e

potencial químico estavam presentes e deveriam ser usadas para responder à questão.

Como primeiros resultados dos aspectos morfológicos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens são mostradas na Figura 6.

Pela Figura 6 constatou-se que as morfologias de topo evidenciam a formação de uma superfície fina e nas regiões de fratura apresentaram alterações em função da temperatura do experimento e do tipo de agente formador de poro empregado. Com relação ao aditivo DMF, temperaturas mais baixas propiciaram a formação de poros maiores no topo e a formação de macroporos por toda extensão da espessura da membrana. Já com PEG, um efeito similar foi observado nos topos das membranas, mas ocorreu uma drástica alteração ao longo da seção transversal, pois em temperatura menor formou canais de macroporos que se estenderam do topo

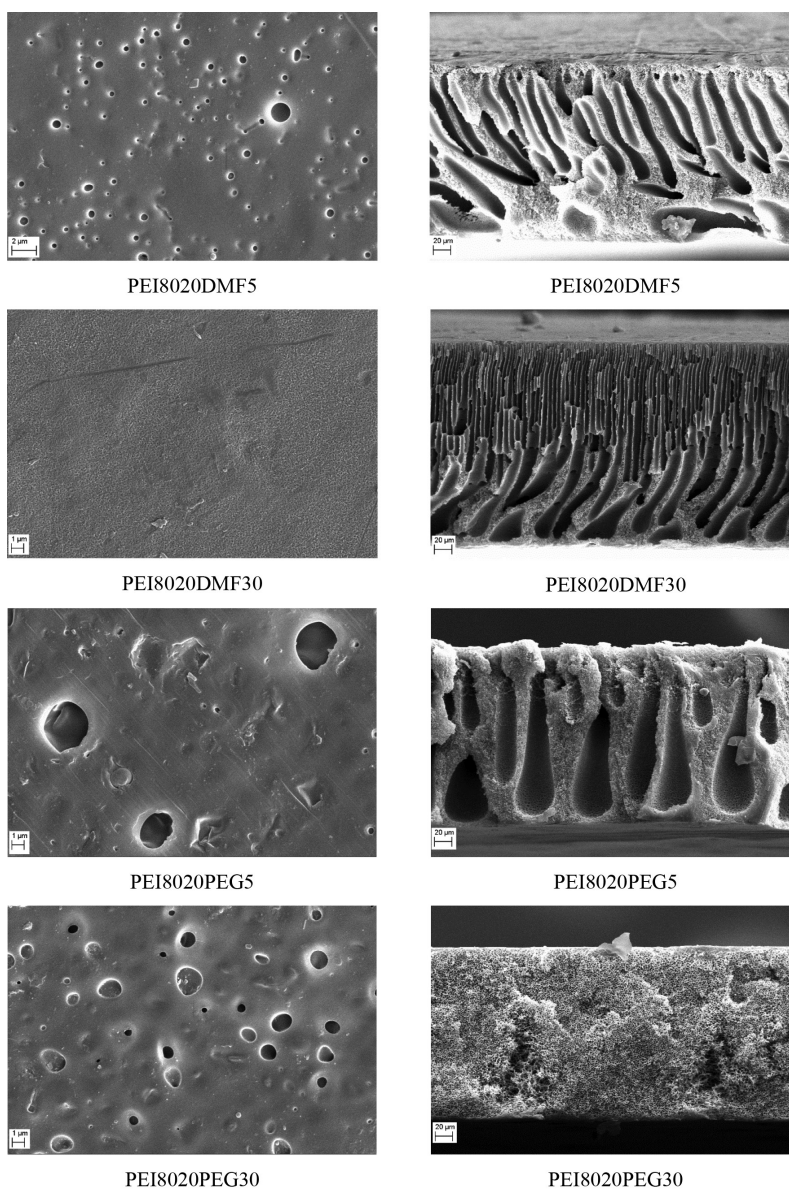


Figura 6. MEV do topo (imagens à esquerda) e vista transversal por fratura a frio (imagens à direita). Ampliações de 10.000 vezes e 700 vezes, respectivamente

até a base, enquanto que na temperatura de 30 °C, toda a seção transversal foi formada por poros circulares, como se observa em espumas. De acordo com a definição de membranas poliméricas^{7,9}, as membranas produzidas nesse trabalho podem ser consideradas como anisotrópicas integrais, pois são constituídas por uma camada superficial muito fina e homogênea e suportada por uma camada porosa formada pela mesma substância.

Dentro da proposta inicial de discutir conceitos químicos pertinentes, podemos ver que pelas estruturas químicas das substâncias envolvidas (PEI, NMP, PEG e DMF) pelas Figuras 1, 2, 3 e 4, respectivamente, que os aditivos (PEG e DMF) possuem boa afinidade com as moléculas de água (do banho de coagulação). Por forças intermoleculares, os alunos conseguiram identificar como principal interação a ligação de hidrogênio entre PEG e H₂O, DMF e H₂O e também entre NMP e H₂O. A ligação de hidrogênio domina todos os demais tipos de interação intermolecular, sendo uma ligação muito forte.¹³ Essa interação favorece o aumento de entropia no banho de não-solvente (H₂O), visto que moléculas vão sair de uma condição de dispersão coloidal estável e se difundirem para um meio ainda mais estável, aumentando a entropia da fase líquida do banho de imersão e diminuindo a entropia da fase polimérica, dessa forma, as cadeias poliméricas colapsam formando uma fase sólida (as membranas).

Os discentes em conversa com o professor tiveram acesso ao termo “parâmetro de solubilidade (δ)” e assim se mobilizaram para entender melhor. Consultando a literatura, verificou-se a sua importância para polímeros e membranas, porque expressa o grau de afinidade entre espécies que possuem parâmetros de solubilidade similares entre si. A abordagem de Hansen assume que a energia coesiva pode ser dividida em contribuições de interações dispersivas (δ_D), polares (δ_P) e ligações de hidrogênio (δ_H). O valor total para o parâmetro de solubilidade (δ_T) é calculado pela raiz quadrada da soma dos quadrados dos termos.¹⁴ Mas o assunto é bem complexo, ele dá uma grande tendência, mas não é universal, visto que etanol e nitrometano, por exemplo, ambos possuem respectivamente os valores de δ_T 26,1 e 25,1 MPa^{1/2}, porém, o etanol é solúvel em água, mas o nitrometano não. Os dados dos parâmetros de solubilidade estão expressos na Tabela 1.

A partir das informações sobre os parâmetros de solubilidade de Hansen (δ) na Tabela 1, a turma avaliou que a água (não-solvente) possui parâmetro δ_T bem diferentes do PEI, evidenciando o porque ela é um não-solvente para

esse polímero. Para o PEI o parâmetro de solubilidade dispersivo é o mais próximo do NMP, o que poderia explicar a elevada solubilidade dessa macromolécula nesse solvente. Em questão ao uso dos aditivos formadores de poros, a turma conseguiu evidenciar que os valores de δ_T para DMF e PEG, respectivamente, 24,9 e 18,9 MPa^{1/2}, são relativamente próximos ao valor do NMP, o que supostamente explicaria a solubilidade deles nesse solvente. Como também, ambos aditivos possuem valores de δ_H que contribuiriam para interagir com a água e difundirem para a mesma, o que ajudaria a gerar os poros observados.

Quanto à formação de poros há várias propostas de mecanismos, pois há uma forte dependência da formação de poros com as variáveis envolvidas como tipo de polímero, solvente, banho de não-solvente, temperatura do banho de imersão, natureza dos aditivos e em alguns casos tratamento térmico nas membranas poliméricas. Os poros são formados após a formação da camada fina (pele) que cobre a superfície, o primeiro núcleo da fase pobre em polímero ocorre para formar o “poro nascente” na primeira camada da subcamada. E assim, quanto mais não-solvente entrar nos diferentes locais da primeira camada, mais poros serão formados e isso ocorrerá também na medida em que o solvente se difunde para o interior da fase rica em polímero-solvente. As dimensões dos poros estarão associadas à cinética de transferência de massa do solvente e do aditivo para a fase não-solvente¹⁸⁻²⁰.

Esses aspectos influenciam nas propriedades de transportes que serão vistas a seguir. A Figura 7 permite

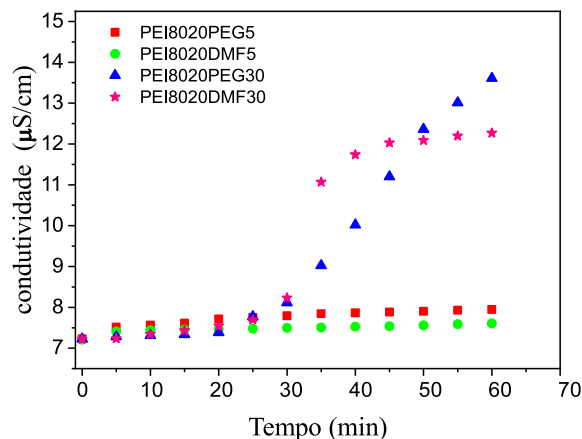


Figura 7. Medidas de condutividade iônica de solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ após passagem pelas membranas poliméricas de PEI preparadas em duas temperaturas e com os aditivos PEG-200 e DMF

Tabela 1. Parâmetros de solubilidade de Hansen para os componentes usados na preparação de membranas de polieterimida (PEI)

Amostra	δ_T (MPa ^{1/2})	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})
PEI (*)	22,9	19,6	7,6	9,0
NMP (**)	23,0	18,0	12,3	7,2
DMF(**)	24,9	17,4	13,7	11,3
PEG(***)	18,9	14,6	7,5	9,4
H ₂ O(***)	47,8	15,5	16,0	42,3

(*) Scarlet *et al.* (2012)¹⁵, (**) Williams and Kuklenz (2009)¹⁶, (***) Kalam *et al.* (2019)¹⁷.

avaliar o efeito da diferença de concentração salina entre dois suportes separados pelas diferentes membranas porosas. Devido ao gradiente de concentração que existe entre esses dois meios e, considerando um processo sem pressão externa aplicada para forçar a passagem dos componentes pela membrana, o fluxo de permeado através da membrana é de natureza difusiva²¹.

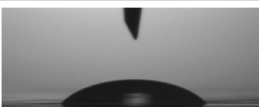
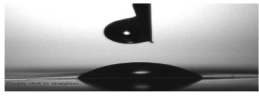
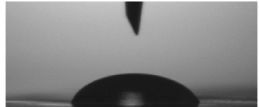
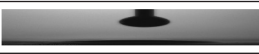
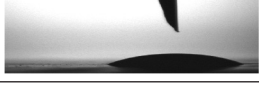
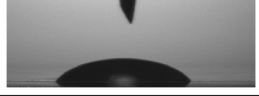
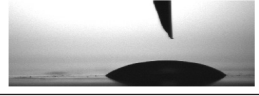
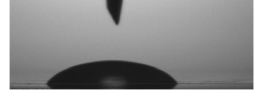
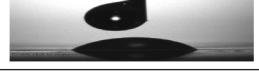
No gráfico é possível observar dois grupos de resultados que estão condizentes com as temperaturas de preparo das membranas, as membranas preparadas na temperatura de 5 °C, independentemente do tipo de aditivo formador de poros utilizado, apresenta pouca variação nos resultados de condutividade acumulada ao longo de 60 minutos. Apesar das membranas produzidas em temperatura de imersão de 5 °C possuírem poros maiores, vistos pelas imagens de seção transversal, as produzidas por imersão em 30 °C apresentaram comportamento diferenciado na transferência de íons Na⁺ e Cl⁻ após 30 minutos, evidenciando um

acréscimo abrupto a partir de 8,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para valor superior a 12,5 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Permitindo aos alunos perceberem como a formação de poros, dimensão e densidade dos mesmos afetam o fenômeno de transporte.

Para explicar as curvas nos gráficos em função dos poros formados seriam necessárias mais informações complementares, no entanto, a turma ao ler o trabalho de Dorenbo (2019)²², compreendeu que a difusão da água e de eletrólitos em membranas poliméricas dependem da conectividade entre os poros, da possível formação de aglomeração (do inglês clusters), presença de grupos na estrutura do polímero que podem ancorar solventes ou íons, dentre outros. Sendo assim, para explicar os resultados observados seriam necessários experimentos complementares²².

Para as análises feitas no ângulo de contato, foram utilizadas água, DMF e etilenoglicol como fases líquidas. Os resultados dos ângulos de contatos são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Ângulos de contato da água, dimetilformamida e etilenoglicol sobre as superfícies das membranas poliméricas

Amostra	Solvente	Imagem da gota	Ângulo de contato médio com desvio padrão (θ)
PEI8020DMF5	Água		$67 \pm 2,8$
	Dimetilformamida		$21 \pm 0,8$
	Etilenoglicol		$61 \pm 1,9$
PEI8020DMF30	Água		$82 \pm 5,3$
	Dimetilformamida		$17 \pm 0,2$
	Etilenoglicol		$45 \pm 2,7$
PEI8020PEG5	Água		$72 \pm 1,2$
	Dimetilformamida		$23 \pm 1,0$
	Etilenoglicol		$60 \pm 0,1$
PEI8020PEG30	Água		$73 \pm 2,9$
	Dimetilformamida		$21 \pm 0,7$
	Etilenoglicol		$53 \pm 2,6$

O ângulo de contato evidencia que se o ângulo (θ) entre a gota de água e a superfície estiver entre $150^\circ \geq \theta > 90^\circ$ a superfície é hidrofóbica, se for $\theta \leq 90^\circ$ a superfície será hidrofílica e se estiver entre $180^\circ \geq \theta > 150^\circ$ a superfície será considerada super hidrofóbica²³. Essas características denotam a capacidade de um líquido exercer trabalho sobre uma superfície no sentido de espalhar sobre a superfície da mesma, isto é, de molhar a mesma. Líquidos de natureza mais apolar tendem a se espalhar melhor em superfícies mais apolares e de forma similar, líquidos mais polares tendem a se espalhar melhor em superfícies mais polares.

No Quadro 1 os resultados permitiram aos alunos evidenciar que a água foi o solvente que independente do aditivo usado propiciou os maiores ângulos de contato com as superfícies, e que a membrana PEI8020DMF30 teve o maior ângulo de contato observado, isto é, $82 + 5,3$ graus. Para entender melhor as informações de difusão da solução salina, através da membrana polimérica os alunos sugeriram fazer medidas de ângulo de contato para soluções de cloreto de sódio em concentrações mais diluídas até a concentração usada nos experimentos. Os resultados destes testes são mostrados no Quadro 2.

O aumento de força iônica do meio forneceu incremento para aumentar a separação entre o que chamamos de hidrofílico e hidrofóbico, visto pelo aumento considerável nos ângulos de contato de soluções aquosas iônicas com as superfícies das membranas de PEI. Ao adicionar o sal na água, as interações do tipo íon-dipolo são favorecidas e o processo de solvatação ocorre aumentando as forças coesivas nas gotas do líquido, o que diminui as forças de adesão com a superfície.

Os dados do Quadro 2 mostram que todas as soluções diluídas em íons Na^+ e Cl^- apresentaram os maiores ângulos de contato e se aproximando de $\theta = 90$ graus, o que implica na resistência do líquido molhar as paredes da membrana. Pensando nisso, os estudantes chegaram à hipótese de que durante a difusão transmembrana há domínios no “bulk” da solução que poderiam levar a um gradiente de concentração. Com isso nas regiões mais diluídas haveria o aumento da força oposta à adesividade das moléculas de água e íons com a superfície das membranas, o que contribuiria para dificultar a passagem de moléculas e íons através dos poros das membranas. Assim, abriu-se um precedente para lançar como hipótese que os dados observados na Figura 6, para as curvas PEI8020PEG5 e PEI8020DMF5, podem evidenciar poros pouco ou não conectantes.

Aplicando a equação de Owens-Wendt na forma linearizada (equação 1), obteve-se os resultados das energias de superfícies das membranas, que são mostrados na Tabela 2²⁴.

$$\frac{\gamma_{LG}(1 + \cos\theta)}{\sqrt{\gamma_{LG}^d}} = \sqrt{\gamma_{SG}^d} + \sqrt{\gamma_{SG}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{LG}^p}{\gamma_{LG}^d}} \quad (1)$$

A partir dos dados da Tabela 2, os estudantes puderam evidenciar que os valores dos coeficientes de ajuste de curva linear expressam que o tratamento linear foi adequado. Mas ao pesquisar sobre o assunto verificaram que outros parâmetros devem ser analisados, como por exemplo, análises de resíduos. Caso os resíduos sejam pequenos há o indicativo de que o modelo de linearidade produz bons resultados²⁵.

Sobre os dados de energia de superfície, os valores não são condizentes com aqueles relatados por Khayet *et al.*²⁶, que obteve $38,8 \text{ mN m}^{-1}$ para a PEI. Nesse caso foi possível evidenciar que os aditivos e as temperaturas do banho de coagulação influenciaram de certa forma nas energias de superfícies das membranas de PEI produzidas, sendo que resíduos destes aditivos podem ter ficado aderidos às membranas.

Segundo os alunos, após a obtenção dos resultados, organização dos dados e interpretação do experimento, a turma sentiu uma satisfação imensa, porque nesse momento deparou-se o protagonismo discente dos ensaios experimentais. Presenciou-se informações que estavam inseridas no contexto curricular que não faziam parte da rotina de atividades experimentais como como a química dos polímeros, foi uma oportunidade diferenciada para colocar habilidades e conhecimentos adquiridos em prática.

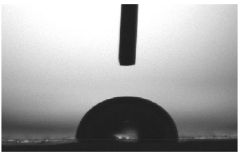
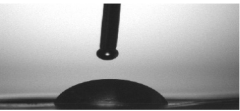
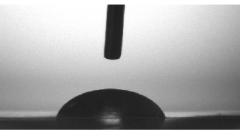
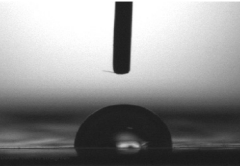
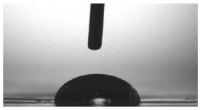
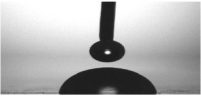
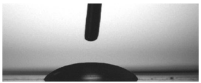
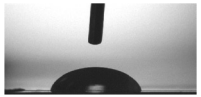
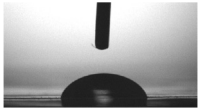
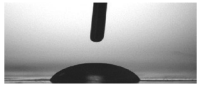
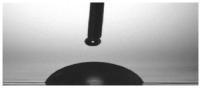
5. Conclusões

De acordo com os estudantes, a prática experimental trouxe uma nova maneira para que pudessem resgatar conceitos aprendidos e o mais importante, se tornaram protagonistas ao aplicá-los. As previsões discutidas sobre o que poderia acontecer ao adicionar a dispersão polimérica em um banho com um não-solvente, as adições de aditivos e os efeitos de temperaturas dos banhos, foram confirmadas. Além do fato de que foram usadas metodologias que fogem da rotina estabelecida nas aulas

Tabela 2. Energias de superfícies das membranas calculadas a partir da equação de Owens-Wendt. Energia de superfície para superfície sólida total (γ_s), contribuição polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d), e coeficiente de ajuste de linearidade (R^2)

amostra	$\gamma_s \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$	$\gamma_s^p \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$	$\gamma_s^d \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$	R^2
PEI8020DMF5	35,0	29,6	5,4	0,9784
PEI8020DMF30	30,4	6,3	24,1	0,9864
PEI8020PEG5	30,4	22,1	8,3	0,9817
PEI8020PEG30	29,4	17,9	11,5	0,9962

Quadro 2. Ângulos de contato das gotas de soluções de cloreto de sódio nas concentrações de 0,0025, 0,025 e 0,25 mol L⁻¹ sobre as superfícies das membranas poliméricas

Amostra	Concentração da solução aquosa de NaCl (mol L ⁻¹)	Imagem da gota	Ângulo de contato médio com desvio padrão (θ)
PEI8020DMF5	0,0025		91 ± 0,9
	0,025		74 ± 1,7
	0,25		80 ± 4,4
PEI8020DMF30	0,0025		92 ± 3,1
	0,025		78 ± 0,8
	0,25		88 ± 2,0
PEI8020PEG5	0,0025		85 ± 0,7
	0,025		73 ± 1,6
	0,25		78 ± 0,8
PEI8020PEG30	0,0025		77 ± 3,0
	0,025		74 ± 1,9
			74 ± 0,8

experimentais no curso de graduação.

Outro fator importante para o desenvolvimento bem-sucedido desta atividade foi o fato de os alunos já terem estudado previamente sobre membranas. Isso, possibilitou

uma maior desenvoltura quando estas foram produzidas e aplicadas, o que proporcionou uma satisfação e dever cumprido entre os envolvidos com a atividade prática experimental.

Além disso, o contato com uma prática de ensino como a vivenciada é algo novo no currículo do curso em questão pois geralmente práticas como estas não são vistas nos cursos de formação de professores. Acreditamos que este relato possa contribuir tanto para os futuros professores quando estiverem na posição de desenvolver trabalhos educacionais, pois poderão potencializar suas atividades de ensino, quanto aos docentes formadores que atuam nos cursos de licenciatura.

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) e Universidade Federal de Uberlândia (UFU) por toda infraestrutura disponível para viabilização da proposta didática.

Referências Bibliográficas

- Rocha, J. S.; Vasconcelos, T. C.; *Anais do XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química, Florianópolis, Brasil, 2016*.
- Giordan, M. O papel da experimentação no ensino de ciências. *Química Nova na Escola* **1999**, *10*, 43. [Link]
- Ferreira, L. H.; Hartwig, D. R.; Oliveira, R. C. Ensino Experimental de Química: Uma Abordagem Investigativa Contextualizada. *Química Nova na Escola* **2009**, *32*, 101. [Link]
- Silveira, C. S.; Alves, E. F.; Von Frühauf Firme, M.; Cunha, M. *Resumos do 34o. Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, Santa Cruz do Sul, Brasil, 2014*.
- Borges, R. S.; Cruz Filho, J. F.; Luz Jr., G. E.; Atividades experimentais nas disciplinas de físico-química: construindo o conhecimento científico na formação docente de estudantes de química, *Ensino, Saúde e Ambiente* **2017**, *10*, 57. [Crossref]
- Soares, M. H. F. B. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, 2004. [Link]
- Carvalho, R. B.; Borges, C. P.; Nobrega, R. Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, *11*, 65. [Link]
- Canevarolo Junior, S.V.; *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2ª ed. Artiber Editora: São Paulo, 2002.
- Anadão, P. *Ciência e Tecnologia de Membranas*, Artiber Editora: São Paulo, 2010.
- Moreira, C. Difusão Simples. *Revista de Ciência Elementar* **2014**, *2*, 144. [Crossref]
- Hodson, D. Hacia un Enfoque más Crítico del Trabajo de Laboratorio. *Ensenanza de las Ciencias* **1994**, *12*, 299. [Link]
- Medeiros, K. M.; Morais, D. D. S.; Kojuch, L. R.; Araújo, E. M.; Lira, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2013**, *8*, 36. [Link]
- Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química*, 5ª São Paulo, 2013
- Hansen, C. M. *Hansen solubility parameters : a user's handbook*. CRC Press, 2007.
- Scarlet, R.; Manea, L. R.; Sandu, I.; Martinova, L.; Cramariuc, O.; Sandu, G. Study on the Solubility of Polyetherimide for Nanostructural Electrospinning, *Revista de Chimie* **2012**, *63*, 688. [Link]
- Williams, D. L.; Kuklenz, K. D. A determination of the Hansen solubility parameters of hexanitrostilbene (HNS). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2009**, *34*, 452. [Crossref]
- Kalam, M. A.; Alshamsan, A.; Alkholief, M.; Alsarra, I. A.; Ali, R.; Haq, N.; Anwer, M. K.; Shakeel, F. Solubility Measurement and Various Solubility Parameters of Glipizide in Different Neat Solvents. *ACS Omega* **2020**, *5*, 1708. [Crossref]
- Strathmann, H.; Kock, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination* **1977**, *21*, 241. [Crossref]
- Young, T.-H.; Chen, L.-W. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process, *Desalination* **1995**, *103*, 233. [Crossref]
- Kim, J.-H.; Lee, K.-H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, *Journal of Membrane Science* **1998**, *138*, 153. [Crossref]
- Trindade, R. S. Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração, *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. [Link]
- Dorenbos, G. Coarse-grained study of the effect of hydrophobic side chain length on cluster size distributions and water diffusion in (amphiphilic-hydrophobic) multi-block co-polymer membranes. *Polymer (Guildf)* **2019**, *173*, 43. [Crossref]
- Weibel, D. E.; Michels, A. F.; Feil, A. F.; Amaral, L.; Teixeira, S. R.; Horowitz, F. Adjustable hydrophobicity of al substrates by chemical surface functionalization of nano/microstructures. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 13219. [Crossref]
- Kwok, D. Y.; Neumann, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv Colloid Interface Sci* **1999**, *81*, 167. [Crossref]
- Gaudio, A. C.; Zandonade, E. *Proposição, Validação e Análise dos Modelos que Correlacionam Estrutura Química e Atividade Biológica*, *Química Nova* **2001**, *24*, 658. [Crossref]
- Khayet, M.; Essalhi, M.; Qtaishat, M. R.; Matsuura, T. Robust surface modified polyetherimide hollow fiber membrane for long-term desalination by membrane distillation, *Desalination* **2019**, *466*, 107. [Crossref]