

## TRATAMENTO DE ÁGUA POR MEIO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS

Edson Antônio dos Santos Filho<sup>1</sup>; Bruna Aline Araújo<sup>1</sup>; Aline Florindo Salviano<sup>1</sup>; Keila Machado de Medeiros<sup>1</sup>; Edcleide Maria Araújo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande. edson.a.santos.f@gmail.com

### Introdução

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não permeado.

Uma das principais vantagens da utilização das membranas para a filtração de água, é que a mesma a produz com elevado grau de pureza (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). Além de que é necessária uma quantidade mínima de produtos químicos e pouco espaço para a sua instalação, como também a facilidade de automação e operação do sistema (MA et al., 2017).

O método mais utilizado na obtenção de membranas poliméricas é a inversão de fases, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino em uma placa de vidro ou extrusada como uma fibra oca, e posteriormente precipitada em um banho de não-solvente (POLETTI et al., 2012). A membrana é formada pela instabilização da solução e precipitação do polímero. Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas (BRAMI et al., 2017).

Esta pesquisa visa desenvolver membranas híbridas a partir da técnica de inversão de fases para o tratamento de águas provenientes do semiárido.

### Metodologia

Inicialmente foram feitas soluções, onde foram dissolvidos a poliamida 6, 20% de CaCl<sub>2</sub> e a argila (para os nanocompósitos) com 1, 3, 5% em peso em ácido fórmico por 24 horas. As soluções preparadas foram espalhadas, com o auxílio de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,1 mm, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de água destilada (não-solvente), na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas. A membrana permaneceu no banho até que sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada. O sal

(83) 3322.3222

contato@aguanosemiarido.com.br

[www.aguanosemiarido.com.br](http://www.aguanosemiarido.com.br)



inorgânico  $\text{CaCl}_2$  foi utilizado como aditivo com o percentual de 20%, para assim ele atuar como um agente porogênico.

### **Caracterização dos Materiais**

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento Vega 3 – Tescan. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal de todas as membranas obtidas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As membranas foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu – IC-50), utilizando-se uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos. Os ensaios de fluxo de água foram realizados em uma célula de filtração perpendicular (célula Amicon 8200 de área efetiva igual a  $27,8 \text{ cm}^2$ ). As membranas foram submetidas aos testes de sob diferentes pressões de 1,0 e 2,0 bar. Foram preparadas emulsões de óleo em água em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com uma velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 30 minutos. Para medir as concentrações iniciais do óleo e as dos permeados, usou-se o equipamento espectrofotômetro de ultravioleta (UV).

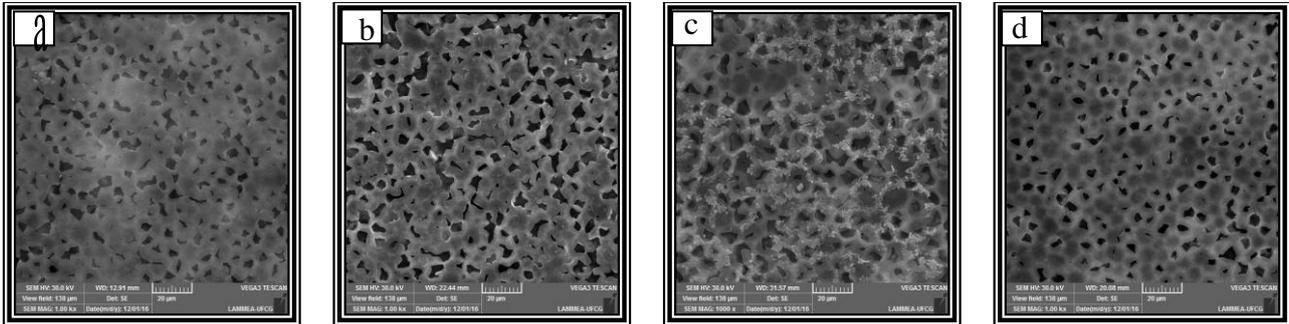
### **Resultados e Discussão**

A Figura 1 apresenta as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PA6 pura e seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% de argila, adicionando 20%  $\text{CaCl}_2$ .

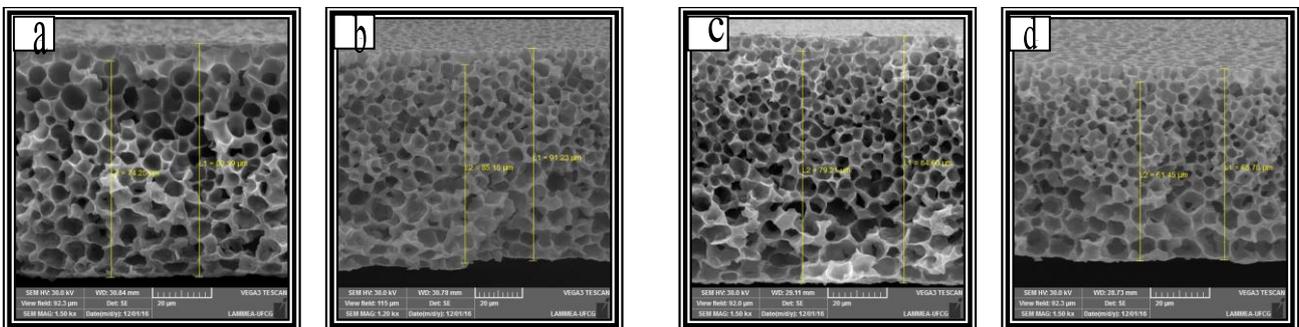
Nas superfícies de topo das membranas, pode-se observar poros uniformemente distribuídos, já na seção transversal apresentadas na Figura 2, nota-se uma camada seletiva (pele filtrante) na parte superior da membrana. Além disso, observou-se uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura. Na pele filtrante, verificou-se o aparecimento de poros com formatos diferentes. Na camada porosa, entretanto, viu-se um aumento no tamanho dos poros com formatos esféricos bem definidos e distribuídos de maneira uniforme, conforme reportados por Leite et al (2009).

Na superfície de topo das membranas de poliamida 6 pura, visualizou-se uma estrutura com poros menores e com formatos diferenciados. De maneira geral, a adição da argila proporcionou uma modificação morfológica na sua superfície, apresentando uma estrutura mais porosa, com poros interconectados e distribuídos de maneira uniforme, se comparado com a membrana de PA6 pura/20%  $\text{CaCl}_2$ , como também observado por Maia (2008).

**Figura 1** - Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de (a) PA6 pura; (b) PA6 + 1% de argila; (c) PA6 + 3% de argila; (d) PA6 + 5% de argila.



**Figura 2** - Fotomicrografias de MEV da seção transversal de (a) PA6 pura; (b) PA6 + 1% de argila; (c) PA6 + 3% de argila; (d) PA6 + 5% de argila.



De modo geral, para as seções transversais analisadas, observou-se que a adição da argila, propiciou um aumento na espessura das membranas. Com exceção da membrana de PA6/5% de argila/20%  $\text{CaCl}_2$  que houve uma diminuição na sua espessura. Provavelmente, essa pequena variação ocorreu por se tratar de um trabalho manual na obtenção destas membranas.

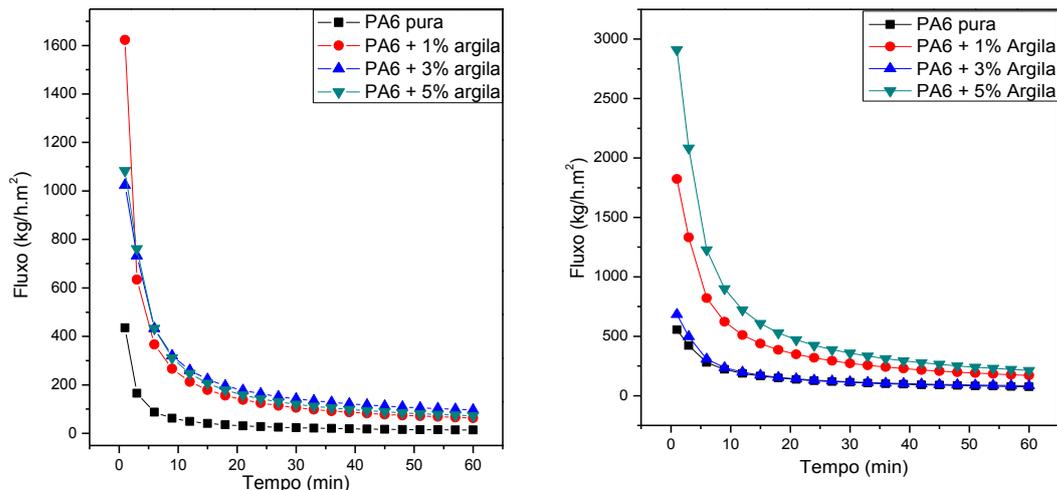
A argila e o  $\text{CaCl}_2$  foram adicionados na obtenção das membranas com o intuito de atuarem como agente porogênico, promovendo desta forma, uma modificação morfológica, variando a formação, o tamanho e a quantidade de poros obtidos ao longo da seção transversal destas membranas, tornando-as eficientes para o objetivo desse trabalho.

A Figura 3 ilustra os testes de medidas de fluxo mássico de água para as membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos, os quais foram realizados seguindo uma ordem crescente de pressão, onde cada membrana foi testada na pressão de 1,0 bar e 2,0 bar.

De maneira geral, o fluxo de água para as membranas de nanocompósitos foi maior do que o fluxo obtido pela membrana de poliamida 6 pura, independente da pressão utilizada, confirmando que o aumento no tamanho dos poros superficiais visualizados por MEV, facilitou a absorção de água.

As medidas de fluxo permeado com água para as membranas iniciam com uma diminuição constante até 30 min de ensaio, devido à estabilidade do fluxo. Isto ocorre possivelmente devido a uma compactação mecânica promovida pela pressão aplicada ou a um possível inchamento ocorrido nas membranas. Quando a membrana entra em contato com a água provoca uma diminuição gradativa dos poros, diminuindo assim a sua permeabilidade.

**Figura 3** - Curvas de fluxo de água das membranas de PA6 e dos nanocompósitos nas pressões de a) 1 bar e b) 2 bar.



O inchamento está intrinsecamente relacionado com o material que tem características hidrofílicas, facilitando a absorção de água e reduzindo o tamanho dos poros existentes na superfície destas membranas. Além disso, o inchamento contribui diretamente para reduzir o fluxo do permeado obtido. Comportamento semelhante também foi reportado por Medeiros et al. (2013).

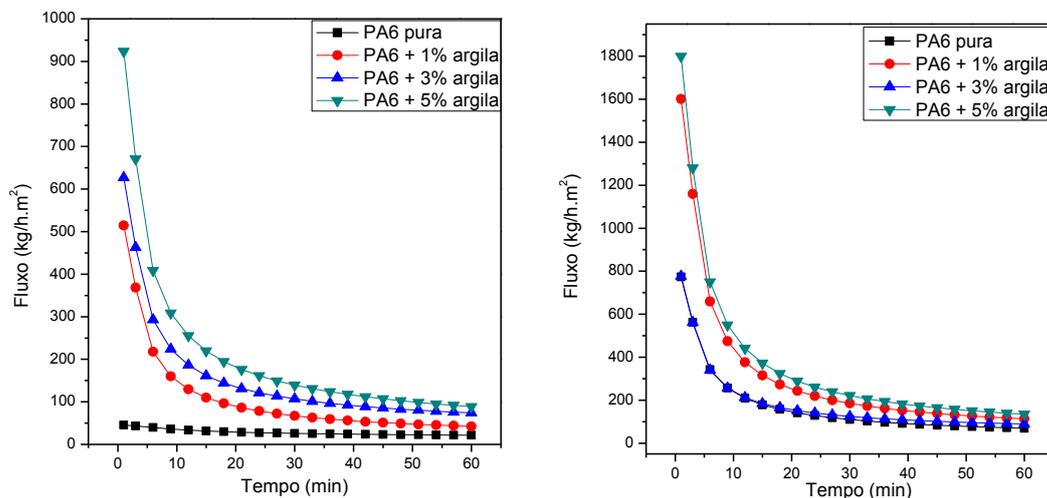
As medidas de fluxo das emulsões de óleo em água na concentração de 100 mg/L estão ilustradas na Figura 4. Nota-se que ocorreu uma diminuição do fluxo das emulsões, independente da pressão utilizada, se comparado com o fluxo com água destilada. Isso pode ser atribuído ao fato de que a concentração de óleo provocou um entupimento das membranas, com uma provável concentração de polarização próxima às suas superfícies, conduzindo a um *fouling* e dificultando a passagem de óleo nessas membranas, observado também por Medeiros et al. (2013).

Na Tabela 1 estão os valores do rendimento do precipitado das medidas de fluxo da emulsão com concentração de alimentação de 100 mg/L para todas as membranas nas pressões 1,0 e 2,0 bar.

Todas as membranas apresentadas na Tabela 1 e testadas na separação das emulsões de óleo em água obtiveram uma redução significativa de óleo no permeado, atendendo aos padrões e às

exigências definidos pela Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. A resolução determina que o teor de óleos e graxas de origem mineral só poderá ser descartado no meio ambiente quando indicarem uma concentração máxima de até 20 mg/L (CONAMA, 2011).

**Figura 4** – Curvas de fluxo de água/óleo das membranas de PA6 e dos nanocompósitos nas pressões de a) 1 bar e b) 2 bar.



**Tabela 1** - Rendimento das membranas para as pressões de 1 e 2 bar.

| Composição      | Rendimento (%) |       |
|-----------------|----------------|-------|
|                 | 1 bar          | 2 bar |
| PA6 pura        | 94,57          | 97,82 |
| PA6 + 1% argila | 96,67          | 92,22 |
| PA6 + 3% argila | 87,78          | 97,78 |
| PA6 + 5% argila | 97,82          | 94,44 |

## Conclusões

Membranas planas por imersão-precipitação da poliamida6 e de seus respectivos nanocompósitos foram feitas com a incorporação de um aditivo ( $\text{CaCl}_2$ ). As imagens de MEV mostram que a presença da argila contribuiu para o aumento no tamanho dos poros, como também a quantidade dos mesmos. Nota-se que o fluxo de água para as membranas de nanocompósitos foi maior do que o fluxo obtido pela membrana de poliamida 6 pura, independente da pressão utilizada, confirmando que o aumento no tamanho dos poros superficiais visualizados por MEV, facilitou a absorção de água. Todas as membranas se adequaram aos padrões e exigências definidos pela legislação ambiental vigente, apresentando rendimentos acima de 80%. Por apresentarem um alto

fluxo aquoso as membranas de nanocompósitos podem ser aplicadas no tratamento de águas proveniente do semiárido.

### **Referências Bibliográficas**

BRAMI, M. V.; OREN, Y.; LINDER, C.; BERNSTEIN, R. Nanofiltration Properties of Asymmetric Membranes Prepared by Phase Inversion of Sulfonated Nitro-Polyphenylsulfone. **Polymer**, v. 111, p. 137-147, 2017.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHALAND A.K.; PURKAIT, M.K. Ultrafiltration of Stable Oil-In-Water Emulsion by Polysulfone Membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 427-437, 2008

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes de óleos e graxas de origem mineral, proveniente do petróleo. Publicada no DOU n° 92, em 16/05/2011, p. 89, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**. E-papers serviços editoriais, Rio de Janeiro, 2006.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; BARBOS, R.; ITO, E. N. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros**. vol. 19, n. 4, pp. 271-277, 2009.

MA, W.; GUO, Z.; ZHAO, J.; YU, Q.; WANG, F.; HAN, J.; PAN, H.; YAO, J.; ZHANG, Q.; SAMAL, S. K.; SMEDT, S. C.; HUANG, C. Polyimide/Cellulose acetate core/ Shell Electrospun Fibrous Membranes for Oil-Water Separation. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 71-85, 2017.

MAIA, L. F. **Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon6 para Aplicação em Membranas para Separação Óleo/Água**. 105 f. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, Campina Grande, 2008.

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. **REMAP**, v.8.1, p. 36-43, 2013.

POLETTI, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M. S.; SANTOS, V.; ZENI, M. Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida 66 Preparadas com Diferentes Solventes. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 273-277, 2012.

