

MEMBRANAS DE POLISULFONA E HÍBRIDAS APLICADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS E GASOSOS

Bruna Aline Araújo¹
Keila Machado de Medeiros²

INTRODUÇÃO

A aplicação de tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de águas são os caminhos para minimizar os impactos causados ao meio ambiente e melhoria dos recursos hídricos e, conseqüentemente, econômico e social de uma região. Uma tendência mundial é o desenvolvimento de processos que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reuso de água de processo, minimizando o gasto energético e a emissão de efluentes (PAN et al., 2019).

A tecnologia das membranas se desenvolve devido aos diversos benefícios oferecidos pela técnica como a simplicidade do processo, a economia de energia, a eficiência e por ser um método viável para algumas aplicações (WANG et al., 2015).

As membranas podem ser definidas como sendo barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, separando duas fases, podendo restringir total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Como também, são capazes de promover separações onde os filtros comuns não são eficientes (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006).

Os processos comuns de tratamento incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem energética, de tratamentos térmicos e mecânicos. Processos que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética são os que utilizam membranas como princípio ativo de seu funcionamento, isso pelo fato de ser uma tecnologia limpa, apresentar simplicidade de operação, ter uma vasta aplicabilidade, além de ser possível combinar com outros processos, entre outras vantagens (MEDEIROS et al., 2017).

Os materiais e os métodos empregados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel determinante nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações). As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil do que as membranas orgânicas. Entretanto, em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos (WANG et al., 2019; BAKER, 2004).

Os processos de separação por membrana (PSM) vêm se tornando tecnologias eficientes para tratamento de águas devido a microfiltração que as mesmas promovem, que filtros comuns são incapazes e/ou ineficientes (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

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 e PURKAIT, 2008). Além de que é necessária uma quantidade mínima de produtos químicos e

¹ Mestranda do Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, autorprincipal@email.com;

² Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB - BA, keilamedeiros@ufrb.edu.br;

pouco espaço para a instalação da mesma, como também a facilidade de automação e operação do sistema (JACOB et al., 2015; MA et al., 2017).

A inversão de fases é o método mais utilizado para a obtenção de membranas poliméricas microporosas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e posterior precipitação em um banho de não-solvente. A membrana é formada pela desestabilização da solução e precipitação do polímero. Esta técnica nos permite ampla variação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas (POLETTTO et al., 2012; MEDEIROS et al., 2019).

Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo estudar membranas de polisulfona e híbridas aplicadas no tratamento de águas e efluentes.

DESENVOLVIMENTO

A técnica de inversão de fases é o método mais comum para produção de membranas poliméricas baseando-se na separação de um sistema inicialmente homogêneo em duas fases distintas consistindo de polímero, solvente e eventualmente outros aditivos. A fase sólida ou fase rica em polímero dará origem à matriz da membrana, enquanto que a fase líquida, rica em solvente ou fase pobre em polímero dará origem aos poros (FIGOLI, SIMONE e DRIOLI, 2015).

No método de imersão-precipitação, a solução é depositada sobre uma placa de vidro e imersa num banho de não solvente, geralmente água destilada, para o polímero, esse processo ocorre por meio de cinco etapas: preparação de uma solução polimérica, deposição da solução formando um filme fino sobre a placa de vidro, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não solvente na solução polimérica (ANADÃO, 2010).

METODOLOGIA

Para elaboração deste trabalho utilizou-se livros, artigos científicos específicos nacionais e internacionais, dentro da temática publicada nos últimos anos. Além do embasamento teórico, foi levado em consideração o conhecimento da relação entre o método escolhido para a obtenção das membranas, de acordo com a microestrutura obtida, dando um direcionamento para a aplicação no tratamento de efluentes líquidos e gasosos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Yeh et al. (2004) obtiveram membranas de polisulfona com adição de 1, 3, 5, 7 e 10% de argila montmorilonita organofílica pelo método de dispersão da solução com a posterior retirada do solvente, conforme método de inversão de fases. O NMP (solvente utilizado) foi disperso na argila por 24 horas e depois adicionou-se o polímero e manteve a agitação por mais 12 horas. A solução foi filtrada e depois vertida em substratos de vidro para formação das membranas. O ensaio de FTIR apresentou as bandas características da argila e do polímero. O ensaio de DRX apresentou evidências de uma estrutura esfoliada, devido à ausência de bandas, e uma estrutura intercalada, devido o deslocamento das bandas da argila. As imagens de MET evidenciaram a existência de uma morfologia mista de argila intercalada e esfoliada na polisulfona. Foi observadas que pequenas quantidades de argila não alteraram as características ópticas das membranas, porém as propriedades de barreira e mecânicas foram melhoradas com a adição da argila. Foram realizados ensaios de permeação a gás que

mostraram que a adição de argila dificultou a passagem do gás, ou seja, diminuição da permeabilidade.

Yang et al. (2006) prepararam membranas de ultrafiltração compósita de polissulfona (PSU)/dióxido de titânio (TiO_2) pelo método de inversão de fase com a dispersão uniforme de 18% em peso de nanopartículas TiO_2 . A influência da adição de partículas de TiO_2 nas membranas de PSU/ TiO_2 na morfologia e nas propriedades de tais membranas de PSU/ TiO_2 foram investigadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ângulo de contato, viscosidade, medidas de fluxo e testes de resistência mecânica. Os resultados mostraram que as propriedades reológicas da solução de fundição foram alteradas desde o comportamento viscoso de Newton até comportamento viscoso não-newtoniano, com uma viscosidade crescente da solução. Membranas exibiram diferenças nas morfologias, porosidades e propriedades devido à adição de nanopartículas de TiO_2 . A introdução de 2% em peso de TiO_2 nas membranas de PSU propiciou uma excelente permeabilidade à água, hidrofiliçidade, resistência mecânica e boa capacidade anti-incrustação com retenções quase inalteradas. A análise por DSC e DRX indicou que havia interações entre nanopartículas de TiO_2 e do polímero. No entanto, um teor maior que 2% em peso de TiO_2 causou um aumento drástico de agregação das nanopartículas, resultando no declínio de fluxo das membranas de PSU/ TiO_2 . As membranas apresentaram potencial e excelente capacidade para tratar água residual com óleo emulsionado.

Monticelli et al. (2007) desenvolveram membranas de polissulfona porosas e densas com argilas montmoriloníticas sódicas (Closite Na) e organofílicas (Closite 3B e Closite 93A) pelo método de inversão de fases utilizando N – metil – 2 pirrolidona (NMP) como solvente e água destilada como não solvente. A proporção de sólidos foi de 25% para 75% de solvente e adicionou-se 2, 3 e 5% em massa de argila. As membranas obtidas foram imersas no não solvente por um tempo de 5 minutos e depois foram submetidas a um fluxo de água corrente. Foi verificado que a presença de argila altera consideravelmente as propriedades de fluxo e retenção. A Closite Na não apresentou inchamento na presença do NMP enquanto que as argilas organofílicas incharam, mas em graus diferentes. A Closite 3B foi responsável pelos maiores valores de molhabilidade (aumentou a hidrofiliçidade do polímero) e módulo de elasticidade. Com o aumento da concentração de argila, a pele formada tende a diminuir de espessura e os poros tendem a aumentar conferindo à membrana um alto fluxo, porém, com baixa retenção. Para a concentração de 2%, as membranas apresentaram-se menos porosas podendo ser aplicadas em ultrafiltração.

Jyothi et al. (2016) avaliaram a permeabilidade de membranas de compósitos de polissulfona (PSU) com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2). Inicialmente, foi realizada no polímero uma modificação química com a adição de amida. A aminaçãõ foi feita pelo processo de nitração e introduzida na PSU, seguida pelo processo de redução utilizando ditonito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Para obter as membranas compósitas foi adicionado nanopartículas de TiO_2 no polímero modificado quimicamente. As membranas de compósitos foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca iônica (CTI). Por DRX, foi verificada a transformação da fase de anatase para rutilo do TiO_2 devido ao excesso de tensão interna causada pelos grupos de amina introduzido no polímero. As imagens obtidas por MEV revelaram alterações na morfologia e estrutura das membranas pela adição de TiO_2 . A absorção de água, ângulo de contato e medidas de fluxo foram analisadas para estudar a hidrofiliçidade e o desempenho destas membranas. Estas membranas foram aplicadas na remoção de crômio obtendo até 100% de rendimento, dependendo das propriedades de carga superficial da membrana, percentual de TiO_2 , pH e interferência de contra-íons no processo de rejeição. O aumento do

teor de TiO_2 na membrana de PSU resultou na diminuição proporcional do fluxo de água devido à sua maior tendência de formar aglomerados.

Mukherjee e De (2016) estudaram membranas de fibra oca assistida por fotoexcitação *in situ* para a degradação de compostos fenólicos. As membranas híbridas foram preparadas a partir de polissulfona (PSU) com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2). A adição de nanopartículas (4% em peso) reduziu o ângulo de contato de 83° para 45° , tornando a membrana mais hidrofílica, mais porosa e ao mesmo tempo aumentando de 87 \AA para 172 \AA o seu diâmetro médio de poros. O efeito combinado destes dois fenômenos levou a um aumento de quase 70% na permeabilidade destas membranas. A análise por MEV demonstrou claramente a formação de uma estrutura de camada com *fingers* e o aumento da concentração de nanopartículas de TiO_2 tornou a membrana mais porosa. As imagens da Microscopia de Força Atômica – AFM mostraram que ocorreu um aumento da rugosidade superficial de 3,3 nm para 34 \mu m facilitando a adsorção e portanto, a fotodegradação de compostos fenólicos. Com a irradiação de luz (18.400 W/m^2), a membrana apresentou uma rejeição máxima (76%) e fluxo mais elevado ($34 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$) com concentração de alimentação de fenol a 50 mg/L . A rejeição de ortoclorofenol, fenol e meta-nitrofenol foi de 87%, 74% e 67% com uma pressão transmembrana de 69 kPa e 10 l/h de taxa de fluxo cruzado. As fibras desenvolvidas foram testadas com efluentes contaminados geradas pela indústria siderúrgica, obtendo uma redução de 77% de fenóis totais, 96% de sólidos totais, 73% de carbono orgânico total e 91% de demanda química de oxigênio. O fluxo manteve-se a $24 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ durante muito tempo sem qualquer declínio. O presente estudo demonstra que a fotoexcitação *in-situ* durante a ultrafiltração pode eliminar a longo prazo o *fouling* destas membranas.

Fernandes et al. (2018) desenvolveram membranas de polisulfona com adição de 3% em massa de argila montmorilonita natural, sódica e lítio, oriundas do estado da Paraíba, foram desenvolvidas pelo método de inversão de fases. Utilizou-se o N-metil-2 pirrolidona (NMP) como solvente na proporção de 80% e 20% de sólido. As argilas e membranas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Além disso, as membranas foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade e permeação a vapor d'água, a fim de se estudar seu comportamento para aplicação na separação de gás. Os DRX das argilas evidenciaram bandas de cristalinidade características de montmorilonita. Os difratogramas de DRX das membranas indicaram que possivelmente ocorreu a formação de uma estrutura intercalado/esfoliado devido à ausência das bandas referentes às argilas. Por FTIR das argilas foi visualizado as mesmas bandas características da montmorilonita, diferenciando pelos cátions que foram trocados na estrutura. O FTIR das membranas apresentaram bandas características da polisulfona, e para os híbridos estas bandas podem ser também das argilas por apresentarem as mesmas faixas de número de onda. As fotomicrografias de MEV evidenciaram a formação de uma camada densa na pele filtrante e na parte inferior foi observada uma estrutura de *fingers* que pode ter influenciado na permeação. O ensaio de porosidade indicou que a presença de argila na membrana reduziu a quantidade de poros e o ensaio de permeação a vapor d'água ilustrou que houve uma diminuição da permeação com a adição de argila em comparação com a membrana de polisulfona pura. A membrana aditivada de argila com lítio apresentou uma redução da permeação a vapor d'água em 53%, indicando melhores propriedades de barreira.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de separação por membranas é uma tecnologia limpa, que não exige maior capacidade técnica de operação, que pode ser combinado com diversos outros processos, que demanda equipamentos simples e de pequeno porte e que é facilmente escalável, torna-os bastante atrativos em comparação com as demais técnicas de separação. Aliada a esse fato, sabemos que o desenvolvimento de membranas poliméricas de polisulfona e híbridas com materiais inorgânicos proporcionam a obtenção de membranas que apresentam potencial para serem aplicadas no tratamento de efluentes líquidos e gasosos dentro das normas regulamentadoras e da legislação ambiental vigente.

Palavras-chave: Membranas; Polisulfona; Híbridos; Tratamento de Efluentes.

REFERÊNCIAS

- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- BAKER, R. W., **Membrane Technology and Applications**, Second Edition, ISBN: n0-470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, 2004.
- CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, 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.
- FERNANDES, P. M.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; ARAUJO, B. A.; FILHO, E. A. S. Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. **Matéria**, v. 23, n/ 1, p. 1-14, 2018.
- FIGOLI, A.; SIMONE, S.; DRIOLI, E. Polymeric membranes. In: HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. J. (Orgs.). **Membrane fabrication**. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 3-44.
- GOHIL, J. M., & CHOUDHURY, R. R. (2019). Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification. **Nanoscale Materials in Water Purification**, p. 25-57, 2019.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
- JACOB, P.; PHUNGSAL, P.; FUKUSHI, K.; VISVANATHAN, C. Direct Contact Membrane Distillation for Anaerobic Effluent Treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p.330-339, 2015.
- JYOTHI, M. S.; NAYAK, V.; PADAKI, M.; BALAKRISHNA, R. G.; SOONTARAPA, K. Aminated polysulfone/TiO₂ composite membranes for an effective removal of Cr(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1494-1505, 2016.
- 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.

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; FARIAS, D. Hybrid Membranes of Polyamide Applied in Treatment of Waste Water. **Materials Research**, v. 20, n° 2, p. 308-316, 2017.

MEDEIROS, K.M; MEDEIROS, V.N, LIMA; D.F; LIMA, C.A.P; ARAUJO, E.M, LIRA, H.L. Hybrid Microporous Membranes Applied in Wastewater Treatment. **Macromolecular Symposia**, v. 383, p. 1800037, 2019.

MONTICELLI, O., BOTTINO, A., SCANDALE, I., CAPANNELI, G., RUSSO, S. Preparation and properties of polysulfone-clay composite membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 6, p. 3637–3644, 2007.

MUKHERJEE, R.; DE, S. Preparation of polysulfone titanium di oxide mixed matrix hollow fiber membrane and elimination of long term fouling by in situ photoexcitation during filtration of phenolic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 773-785, 2016.

PAN, Z; SONG, C; LI, L; WANG, H; PAN, Y; WANG, Y; FENG, X. Membrane technology coupled with electrochemical oxidation processes for organic wastewater treatment: recente advances and future prospects. **Chemical Engineering Journal**. 19p. 2019.

POLETO, 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.

SUR, G. S., SUN, H. L., LYU, S. G., MARK, J. E. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposite. **Polymer**. v. 42, n. 24, p. 9783-9789, 2001.

WANG, Y.; ZHU, J.; DONG, G.; ZHANG, Y.; GUO, N.; LIU, J. Sulfonatedhalloysite nanotubes/polyethersulfonenanocomposite membrane for efficient dye purification. In: **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 243-251, 2015.

WANG, H. H; JUNG, J. T; KIM, J. F; KIM, S; DRIOLI, E; LEE, Y. M. A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS). **Journal of Membrane Science**. v. 574., p. 44-54, 2019.

YANG, Y.; ZHANG, H.; WANG, P.; ZHENG, Q.; LI, J. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSU UF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 288, p. 231-238, 2006.

YEH, J. M., CHEN, C. L., CHEN, Y. C., MA, C. Y., HUANG, H. Y., YU, Y. H. Enhanced corrosion prevention effect of polysulfone–clay nanocomposite materials prepared by solution dispersion. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 92, n.1, p. 631–637, 2004.