

REMOÇÃO DE Cr, Fe E Cu DE UM EFLUENTE LABORATORIAL ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COM PROPRIEDADE DE TROCA IÔNICA

Bruna Cristina Gonçalves (*); Stephanie Rombaldi; Veronice Slusarski Santana; Leila Denise Fiorentin Ferrari; Aparecido Nivaldo Módenes.

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE. E-mail: brunaagoncalves20@gmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo fabricar blendas poliméricas a partir da polisulfona (PSU) e da polietersulfona (PES) e aplicá-la no tratamento de um efluente laboratorial contendo íons metálicos. As membranas foram produzidas pela técnica de inversão de fases, compostas (m/m) de 16,4% PES, 5% PSU, 3% NaCl e 75,6% N,N-dimetilformamida (DMF), sendo uma membrana controle (sem resina (RC)) e duas membranas contendo 0,25% de resina catiônica (RC), sendo a água o não solvente. A caracterização das blendas foi realizada quanto ao percentual de absorção de água, porosidade, ângulo de contato, fluxos permeados, com água e efluente laboratorial. Os resultados demonstraram caráter hidrofílico para as membranas, devido aos elevados percentuais de absorção de água, bem como ângulos de contato menores que 90°. A blenda controle apresentou vários pontos de carga zero enquanto que a contendo resina o pH_{pzc} foi de 2,2. Além disso, obteve-se elevados fluxos permeados, com água e efluente, em que a força motriz foi a pressão atmosférica; M1 possui capacidade de remoção de íons de ferro e cobre, atingindo concentrações menores que as permitidas em legislação. Desta forma, M1 mostrou-se com melhor potencial para tratamento de efluentes contendo estes tipos de íons metálicos.

PALAVRAS-CHAVE: Membranas poliméricas, troca iônica, efluente laboratorial, íons metálicos.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a industrialização são consideradas as principais causas da degradação ambiental ocorrida nos últimos anos, ocasionando preocupação de gerenciamento dos recursos naturais aos órgãos governamentais (BROWN *et al.*, 2015), principalmente quando se trata de reservas de água doce. A poluição é provida de várias fontes e pode ser composta pelos mais diversos poluentes, sendo os metais um dos contaminantes mais alarmantes, devido seu efeito cumulativo nos seres vivos e elevada toxicidade (CHOLANIANS *et al.*, 2016).

Inúmeros são os processos industriais, tais como o de galvanoplastia, os pesticidas, curtumes, tintas entre outros, que geram efluentes contendo metais tóxicos liberando íons de ferro, cromo, cobre, zinco, cádmio (RENGARAJ *et al.*, 2001). Estes resíduos contaminados antes de serem lançados ao meio ambiente necessitam de aplicação de técnicas eficientes para a remoção destes contaminantes.

Dentre os tratamentos utilizados para remoção de íons metálicos de águas residuárias tem-se o processo de separação por membranas, cujo princípio de separação se dá pela diferença de tamanho de partículas; e o de troca iônica, que tem como fundamento a troca estequiométrica entre íons de mesma carga. Quando combinados, estes processos podem apresentar resultados mais eficientes para o material/soluto que se deseja retirar, auxiliando assim no descarte do efluente dentro dos padrões de lançamento (KHULBE & MATSUURA, 2018).

Frente aos sérios problemas que a poluição acarreta faz-se necessária a ampliação da pesquisa relacionada ao tratamento e despejo corretos das águas residuais nos ecossistemas, tendo em vista todos os problemas que o descarte irregular de resíduos causa e o elevado custo dos métodos convencionais aplicados para remoção de íons metálicos.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a confecção, caracterização e a utilização de membranas poliméricas controle e com características de troca iônica, dois tipos de conformações, para tratamento de um efluente laboratorial contendo os metais Cr, Fe e Cu em concentrações acima da legislação.

METODOLOGIA

• Confeção das blendas

Os polímeros, aditivos e solvente constituintes das blendas MC (membrana controle) e M1/M2 (Tabela 1) foram colocados sob agitação magnética em erlenmeyer por 48 h até homogeneização da solução. Em seguida, o filme polimérico foi espalhado sobre um suporte de poliéster-polipropileno e inserido em um banho de água destilada por 4 h, até a inversão de fases. As blendas foram secas a temperatura ambiente (HABERT *et al.*, 2006).

Tabela 1. Composição e condições operacionais das blendas poliméricas fabricadas.

Blenda	Composição (m/m) (%)					Condições	
	*PES	*PSU	NaCl	*RP	*DMF	* t_e (s) ⁴	* T_{banho} (°C)
MC	16,4	5	3	-	75,6	60	75
M1	16,4	5	3	**↑0,25	75,4	0	25
M2	16,4	5	3	**↓0,25	75,4	0	25

*PES – Polietersulfona, PSU – Polisulfona, RP – resina catiônica (Supergel SGC650H), DMF – N,N Dimetilformamida, t_e -tempo de evaporação de solvente antes de ser inserido no banho, T_{banho} -Temperatura do banho de inversão de fase.

**A seta indica a posição em que a membrana foi colocada dentro do módulo de filtração. Setas para cima, a resina estava em contato direto com o líquido permeado. Ressalta-se que M1 e M2 é a mesma membrana, apenas utilizada de forma inversa.

• Caracterização superficial, térmica e química

- Absorção de água: foi determinada pela metodologia adaptada de Eren *et al.* (2015). As blendas (25 cm²) foram secas a 50±5°C por 24 h e colocadas em contato com 40 mL de água destilada por 24 h. Determinou-se o percentual de absorção de água, Equação Equação (1)

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_u - m_s}{m_s} 100 \quad \text{Equação (1)}$$

em que: m_u : massa úmida da blenda (g); m_s : massa seca da blenda (g).

- Porosidade: calculou-se o percentual de porosidade (ϵ) de cada blenda, conforme a Equação Equação (2)

$$\epsilon (\%) = \frac{m_u - m_s}{\rho \delta A} 100 \quad \text{Equação (2)}$$

em que: ρ : densidade da água a 25°C (g cm⁻³); δ : espessura da blenda (cm); A: área da blenda (cm²).

- Ângulo de contato: uma gota de 5 µL de água destilada foi colocada sobre a superfície da membrana e após 5 s de contato a imagem foi registrada por uma câmera (CAM-Micro Tanteq 630). A leitura do ângulo foi inferida pelo *software* ImageJ através do método LBADSA.

- Ponto de carga zero (pH_{pcz}): determinado pela metodologia adaptada de Fugaro e Borrelly (2012), com solução de NaCl (0,01 mol L⁻¹), pH inicial ajustado de 2 a 12, com agitação de 100 rpm, 30 °C por 24 h.

• Testes de permeabilidade

- Permeação com água destilada: foram realizadas em módulo *dead end*, a uma pressão de 3 bar e atmosférica, para MC e M1/M2, respectivamente. O fluxo foi medido até atingir estado estacionário e calculado conforme Equação Equação (3)

$$J = \frac{m}{A_1 \Delta t} \quad \text{Equação (3)}$$

em que: J: fluxo permeado (kg h⁻¹m⁻²); m: massa permeada (kg); A₁: área útil da membrana, 2,5.10⁻⁴ (m²); Δt : intervalo de tempo de coleta (h).

- Permeação do efluente: foram realizados a pressão constante definida e o permeado foi caracterizado em termos de espectroscopia de fluorescência de raios X por reflexão total (Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy– TXRF) para determinação da retenção de metal, condutividade e pH.

- Limpeza das blendas: foi realizada a retrolavagem a pressão de 3 bar e submersão da membrana M1/M2 em ácido clorídrico 2 M, durante 24 h.

RESULTADOS

• Avaliação da hidrofiliicidade das blendas

O aumento da absorção de água e diminuição do ângulo de contato ocorrido entre as membranas controle (MC) e com resina (M1 e M2), Tabela 2, está relacionado a maior afinidade com a água devido a inserção da resina catiônica. Segundo o fabricante, Purolite, a resina apresenta cerca de 46 a 50 % de retenção de umidade. A característica hidrofílica das blendas obtidas deve-se as interações que ocorrem durante a inversão de fases, uma vez que os polímeros constituintes, PES e PSU, são materiais hidrofóbicos (CHERYAN, 1998) e devem estar relacionadas ao NaCl presente na dispersão polimérica. Em função da sua elevada solubilidade em água, o NaCl pode ter auxiliado na formação da subcamada, da superfície e, conseqüentemente dos canais e poros da membrana, em função da sua migração do filme polimérico para o banho de coagulação de água destilada, durante o processo de inversão de fases.

Tabela 2. Parâmetros morfológicos das membranas assimétricas com e sem inserção de resina na superfície.

Blenda	Absorção de água (%)	ϵ (%)	Ângulo de contato (°)
MC	42	15,2 \pm 0,6	87 \pm 1,7
M1	53	17,6 \pm 0,8	76,2 \pm 0,5
M2	53	17,6 \pm 0,8	79,1 \pm 0,5

• Ponto de carga zero (pHpzc)

Os valores de pH cuja carga superficial da blenda MC é considerada neutra, são: 2,2; 5,97; 6,08; 8,4 e 11,9, entre estes valores de pH a membrana possui cargas superficiais positivas e negativas, favorecendo a adsorção de ânions e cátions. A blenda M1/M2 possui apenas um ponto de carga zero em pH 2,2 e acima deste pH, M1/M2 é carregada negativamente.

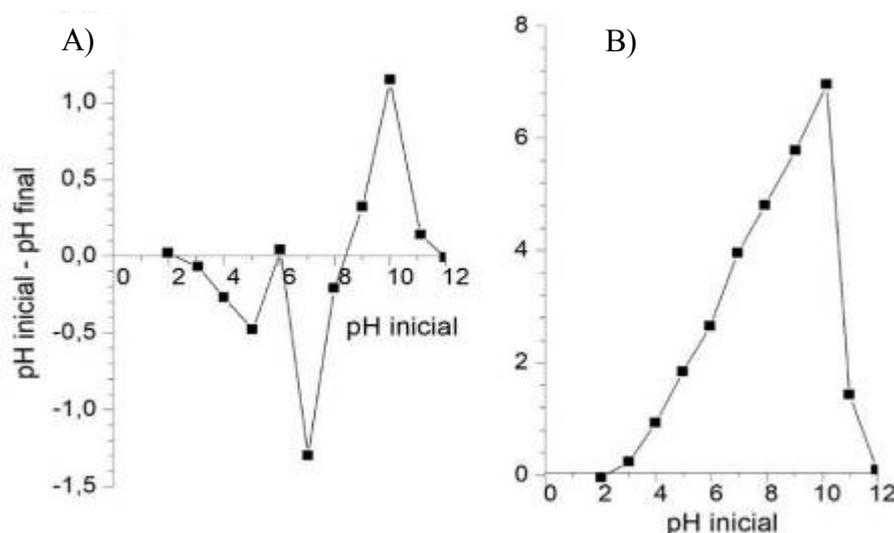


Figura 1. Ponto de carga zero para MC (A) e M1/M2 (B).

• Testes de permeabilidade

O decaimento do perfil do fluxo (Figura 2) apresentado por todas as blendas está diretamente associado as modificações internas da estrutura polimérica, e a inserção da resina na superfície ocasionou um aumento no fluxo de permeado em função do aumento da hidrofiliicidade da blenda M1/M2.

A diferença entre os valores estabilizados do fluxo com água e com efluente laboratorial (Figura 2) devem-se a retenção dos metais tóxicos por parte das blendas, seja por tamanho de partícula ou por troca iônica.

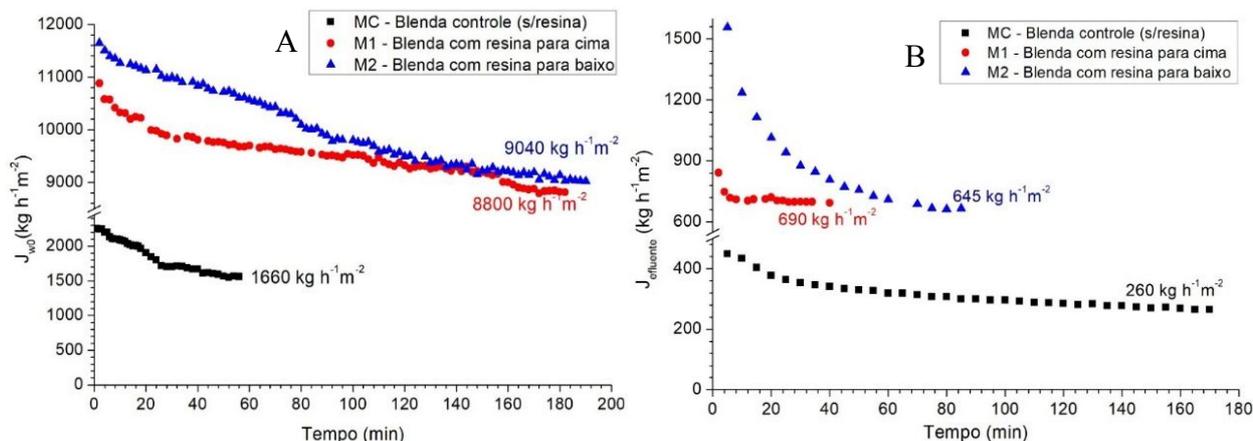


Figura 2. Fluxo de permeado com água (A) e efluente (B) para as blendas MC (4 bar) e para M1 e M2 (Patm).

Os resultados da quantidade de íons metálicos que não foram retidos pelas blendas, bem como o pH e condutividade estão dispostos na Tabela 1, indicando que a blenda com maior eficácia para este tipo de efluente laboratorial foi a M1, pois retirou da solução maior quantidade de íons de cromo e cobre, fato este que pode estar diretamente associado ao contato direto do efluente com a resina catiônica.

Tabela 1. Caracterização do efluente laboratorial inicial e permeado através das membranas poliméricas.

Parâmetros	Legislação	Inicial	Permeado ⁵		
			MC	M1 (↑RP)	M2 (↓RP)
pH	5-9*	7,2 ± 0,1	7,7 ± 0,2	6,0 ± 0,1	7,0 ± 0,4
Cond. ¹ (μS)	-	1665 ± 1	1432 ± 1	1617 ± 1	1662 ± 1
[Cr] ² (mg L ⁻¹)	0,1*	3,6 ± 0,3	1,9 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1
[Fe] ³ (mg L ⁻¹)	15*	6,1 ± 0,4	4,9 ± 0,2	5,5 ± 0,2	4,0 ± 0,2
[Cu] ⁴ (mg L ⁻¹)	1*	1,3 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,3

*CONAMA nº430 (2011)

Cond.¹- Condutividade (μS); [Cr]² – Concentração de Cromo (mg L⁻¹); [Fe]³ – Concentração de Ferro (mg L⁻¹); [Cu]⁴ – Concentração de Cobre (mg L⁻¹), Permeado⁵- Medida de fluxo estável.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que as blendas contendo resina catiônica (M1 e M2) apresentaram características hidrofílicas mais expressivas com elevados fluxos permeados, bem como características que favorecem a adsorção de cátions. Além disso, a MC removeu até 46%, M1 até 94% e M2 até 77% dos metais analisados. Estes resultados demonstram a versatilidade e possibilidade de inserção da resina que os processos de separação por membranas permitem, contribuindo para o tratamento de águas residuárias e efluentes contaminados com metais tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Boussu, K., Van Der Bruggen, B., Volodin, A., Snauwaert, J., Van Haesendonck, C., Vandecasteele, C. **Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of afm.** *Journal Of Colloid And Interface Science* 286, 632–638, 2005.
- Brown, C. M., Lund, J. R., Cai, X., Reed, P. M., Zagona, E. A., Ostfeld, A., Hall, J., Characklis, G. W., Yu, W., Brekke, L. **The future of water resources systems analysis: toward a scientific framework for sustainable water management.** *Water Resources Research*, Vol. 51, 6110–6124, 2015.

3. Cholanians, A. B., Phan, A. V., Ditzel, E. J., Camenisch, T. D., Lau, S. S., Monks, T. J. **Arsenic induces accumulation of α -synuclein: implications for synucleinopathies and neurodegeneration.** *Toxicol. Sci.*, V. 153, P. 271–281.
4. Eren, E., Sarihan, A., Eren, B., Gumus, H., Kocak, F. O. **Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using pbi as hydrophilic modifier.** *Journal Of Membrane Science* 475, 1-8, 2015.
5. Fungaro, D. A. Borrely, S. I. **Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico.** *Revista Cerâmica*, V. 58, P. 77-83, 2012.
6. Habert, A. C., Borges, C. P., Nobrega, R. **Processos de separação por membrana.** Escola Piloto De Engenharia Química (Coppe), E-Papers, Rio De Janeiro, 2006.
7. Khulbe, K. C. & Matsuura, T. **Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques.** *Appl Water Sci*, P. 8 – 19, 2018.
8. Rengaraj, S., Yeon, K., Moon, S. **Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins.** *Journal Of Hazardous Materials* B87, p.273-287, 2001.