

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA

Danusa Bresciani<sup>1\*</sup>, Danilo H. Guimarães<sup>1</sup>, Diego K. M. Santos<sup>1</sup>, Michel M. Brioude<sup>1</sup>,  
Luis A. S. A. Prado<sup>2</sup>, Nadia M. José<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Bahia - UFBA, Campus de Ondina – Salvador – BA  
<sup>2</sup> Institute of Polymer and Composites – Technische Universität Hamburg – Harburg  
\*dbresciani@gmail.com

Neste trabalho foram desenvolvidas membranas poliméricas para uso em dessalinização de água via osmose inversa. Inicialmente o poliéster foi sintetizado a partir de uma mistura de ácidos dicarboxílicos e de glicerol, dando origem ao polímero denominado PAF. Em seguida prepararam-se blendas poliméricas de Acetato de celulose/PAF, nas proporções 10 e 30% de PAF por moldagem à quente. As blendas foram caracterizadas através das técnicas de DRX, DSC, TGA e MEV. Os resultados mostraram materiais com boa resistência térmica, com temperaturas de perda de massa intermediárias entre as dos seus constituintes puros. As membranas apresentaram um bom desempenho em relação à membrana pura de acetato de celulose e a adição do poliéster PAF na composição das membranas poliméricas mostrou-se viável proporcionando uma redução significativa na retenção salina.

**Palavras-chave:** poliéster, membranas poliméricas, osmose inversa, dessalinização.

## *Development and characterization of polymeric membranes for water desalination*

This work reports a development of polymeric membranes for water desalination by reverse osmosis. The polyester was synthesized by the reaction between glycerol, and dicarboxylic acids, and was coded PAF. Cellulose acetate/PAF blends containing 10% and 30% of polyester PAF blends were prepared using compression molding. The materials were characterized by DRX, DSC, TGA and SEM techniques. The results blends showed good thermal resistance and thermal events due to the individual components of the blends. The membranes exhibited a good performance in comparison to the neat cellulose acetate membrane. The addition of PAF in the polyester composition of the polymeric blends caused a significant increase of the salt retention of the studied samples.

**Keywords:** polyester, polymeric membranes, reverse osmosis, desalination.

## Introdução

A demanda de água de boa qualidade vem aumentando em todo mundo ao mesmo tempo em que os recursos hídricos disponíveis vêm diminuindo. Em muitos lugares do Brasil a carência de água potável é grande. Cerca de 80% dos poços perfurados no Nordeste apresentam teores de sais acima do limite aceitável para o consumo humano. Por isto perfuram-se poços, artesianos ou não, para suprimento de água. Entretanto em muitas regiões, particularmente na proximidade do mar, a água apresenta-se salobra, isto é, levemente salgada. Seu consumo contínuo é nocivo ou mesmo impossível. Para retirar o sal dissolvido nesta água, é necessário que se faça um tratamento de separação por membranas, uma vez que os tratamentos convencionais de filtração, carvão ativo, entre outros, podem produzir uma água de aparência cristalina e livre de germes, porém não isenta de sais.

O avanço tecnológico ocorrido ao longo das últimas décadas colocou no mercado os processos de separação por membranas como alternativa para o tratamento de água, tais como: a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e eletrodialise, os quais, até então, eram restritos a aplicações muito específicas, principalmente para produção de água com elevado grau de pureza utilizada na indústria farmacêutica, eletrônica e nuclear, ou dessalinização da água do mar para produção de água potável.

Os processos da separação com membranas oferecem um grande número de vantagens principalmente em termos de menos exigências de energia, impactos ambientais e investimentos de capital. É com este propósito, que atualmente a tecnologia de separação por membranas e a osmose inversa estão sendo cada vez mais difundidas. Uma vez que estes processos não necessitam de quantidades elevadas de energia, já que promovem a separação sem que ocorra mudança de fase da solução processada, estes se apresentam como uma opção econômica, eficiente, e de operação simples, não necessitando de mão de obra altamente qualificada e por fim é adequado para o tratamento de efluentes que apresentam íons dissolvidos como principais contaminantes.

Entre os diferentes materiais poliméricos utilizados em processos de separação com membranas, o acetato de celulose (AC) é um dos mais citados, principalmente em dessalinização, devido a características como boas propriedades mecânicas, biocompatibilidade, alto fluxo e baixo custo.

Este trabalho visa o estudo e o desenvolvimento de membranas poliméricas para dessalinização de águas salobras através do processo de osmose inversa, cujo principal enfoque é a viabilização de uma membrana que apresente boa eficiência e que, além disso, proporcione um maior acesso a esta tecnologia, considerando especialmente os fatores sócio-econômicos e ambientais.

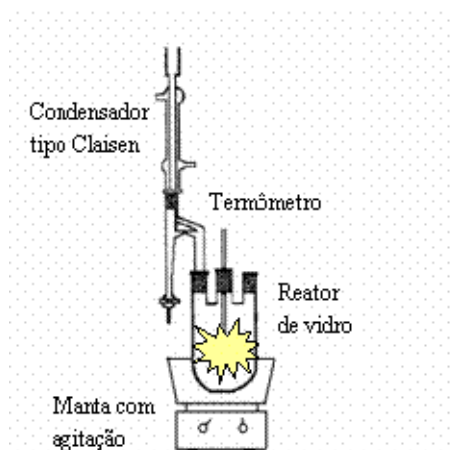
## **Experimental**

### ***Materiais***

- Ácido adípico, Vetec;
- Ácido ftálico, Vetec;
- Glicerol P. A., Labsynth;
- Dibutildilaurato de estanho, Sigma Aldrich Chemie GmbH;
- Poliéster PAF;
- Acetato de celulose, Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

### ***Preparação do poliéster***

O poliéster foi preparado adicionando-se o glicerol e os ácidos adípico e ftálico, em um balão com três saídas, equipado com termômetro e um condensador do tipo Claisen (Figura 1), usando dibutildilaurato de estanho como catalisador, sob agitação constante. A mistura foi aquecida até 120° C para adição de 0,15% em peso do catalisador e por fim elevada até 150° C. A água formada durante a reação foi destilada e removida no condensador. O poliéster resultante foi coletado e seco em estufa a vácuo e denominado como PAF.



**Figura 1** – Montagem do equipamento de preparação dos poliésteres.

### ***Preparação das blendas poliméricas***

A preparação dos materiais para a composição das membranas foi feita em um moinho de facas (Figura 2(a)). Primeiramente foi feita a adição do poliéster PAF previamente pesado de acordo com a proporção desejada e de nitrogênio líquido para auxiliar a moagem. Posteriormente adicionou-se o acetato de celulose até a obtenção de uma mistura homogênea. Esta mistura foi colocada em moldes de teflon e levada a uma prensa hidráulica para moldagem a quente (Figura 2(b)). As condições de prensagens das blendas são observadas na Tabela 1 abaixo.

Este procedimento foi realizado para a preparação das membranas denominadas como AC/PAF 10%, AC/PAF 30%, além da membrana de acetato de celulose puro (AC) preparada nas mesmas condições.

Tabela 1 – Condições de prensagem das blendas poliméricas:

Amostra	Condições		
	Temperatura (°C)	Pressão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Tempo (min)
AC	220	0 – 2	5 – 8
AC/PAF 10%	220	0 – 2	5 – 8
AC/PAF 30%	220	0 – 2	5 – 8

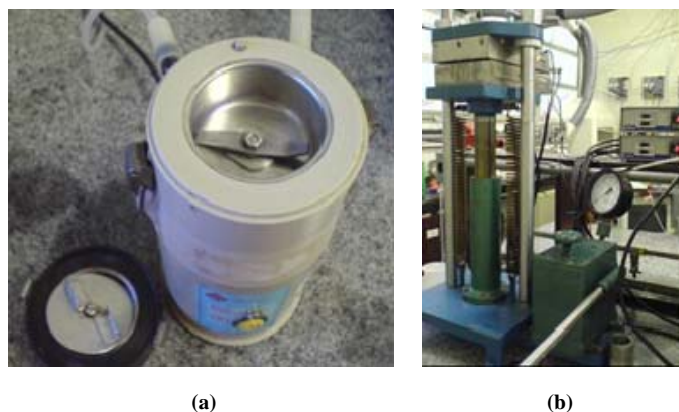


Figura 2 – a) Fotografia do moinho de facas; b) Fotografia da prensa hidráulica.

### Sistema de osmose inversa

Para a realização dos testes de dessalinização foi projetado um equipamento de osmose inversa conforme a ilustração da Figura 3 abaixo, na qual também se pode observar o esquema do interior da célula. Utilizou-se uma solução salina com 50 ppm de sódio.

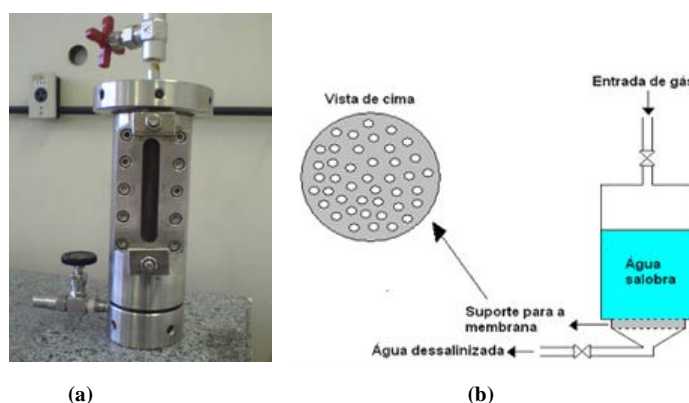


Figura 3 – a) Fotografia da célula de osmose inversa; b) Esquema do interior da célula de osmose inversa e do suporte da membrana.

O procedimento de operação do processo de osmose inversa foi efetuado da seguinte maneira: colocou-se 200 mL da solução salina no interior da célula, sob agitação contínua, aumentando-se a pressão do gás até 10 Kgf/cm<sup>2</sup>. Feito isto, coletou-se uma alíquota de 5,0 mL do permeado, medindo o tempo para posterior cálculo da vazão. Em seguida coleta-se 50,0 ml do

permeado. As soluções permeadas serão armazenadas em balões de 25 mL. Por sua vez estas amostras serão avaliadas através da técnica de fotometria de chama.

## Resultados e Discussão

### *Caracterização das blendas poliméricas - Acetato de celulose/PAF*

As blendas preparadas podem ser observadas nas fotografias abaixo (Figura 4). Considerando que a quantidade de PAF misturada ao acetato de celulose é pequena (10% e 30% em massa) não se percebeu uma diferença relevante na resistência mecânica dos filmes, que se apresentaram bem flexíveis e resistentes. As misturas se mostraram heterogêneas, com regiões levemente amareladas, indicando uma possível degradação do material, que pode ter ocorrido durante o processo de prensagem.

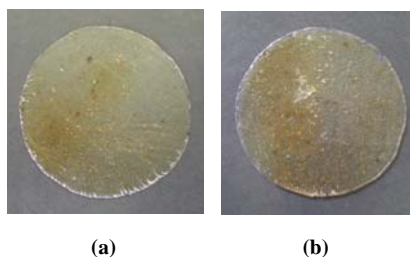


Figura 4 – Fotografia das membranas poliméricas. a) AC/PAF 10%; b) AC/PAF 30%.

### *Difratometria de raios-X (DRX) das blendas AC/PAF*

Os difratogramas de raios-X para as blendas AC/PAF 10%, AC/PAF 30%, acetato de celulose e PAF, mostrados na Figura 5, evidenciaram um comportamento típico de materiais amorfos com um halo em  $2\theta = 22$  graus para o PAF. Observou-se para as blendas, uma sobreposição dos difratogramas do PAF com o do acetato de celulose, com predominância do acetato de celulose que está presente em maior proporção.

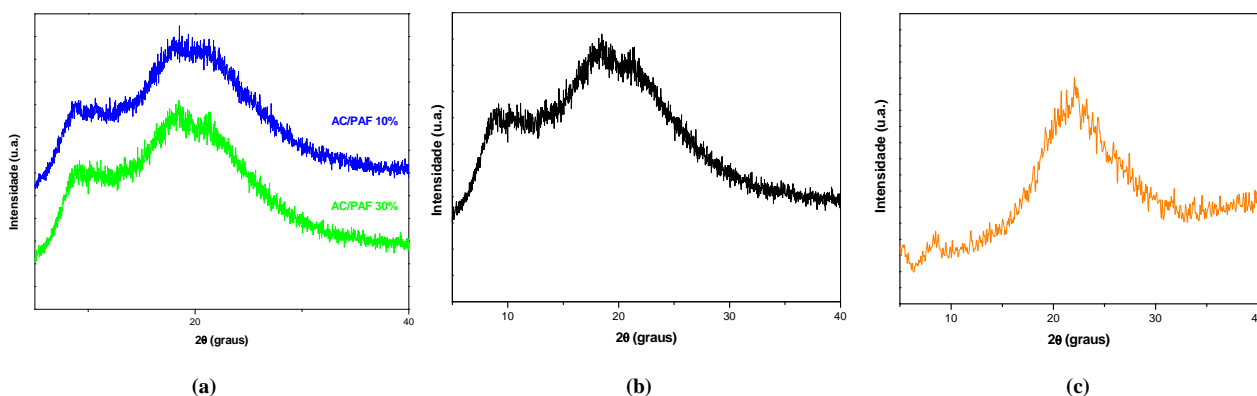


Figura 5 – Difratogramas de raios-X. a) Blendas AC/PAF 10% e AC/PAF 30%, b) Acetato de celulose e c) PAF.

## Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das blendas AC/PAF

Esta técnica é muito utilizada no estudo de blendas poliméricas, fornecendo informações quanto à compatibilidade dos seus constituintes poliméricos.

A caracterização do acetato de celulose por DSC tem sido objeto de debate por vários investigadores. Este polímero apresenta um pico de fusão bastante próximo da temperatura de degradação, o que torna o processamento deste material por extrusão bastante difícil. Já os poliésteres derivados do glicerol apresentam transições endotérmicas entre 100 - 200 °C, associadas à cura e/ou eliminação de produtos de baixa massa molar. A degradação do polímero, propriamente dita, ocorre a 400 °C (como na maioria dos poliésteres derivados de álcoois alifáticos). É válido notar que a mistura dos dois componentes apresenta comportamento térmico distinto dos polímeros puros, especialmente a temperaturas superiores a 300 °C, onde nenhuma transição pode ser distinguida para as blendas, enquanto picos endotérmicos associados à degradação dos polímeros podem ser observados claramente para o acetato de celulose e para o poliéster puro (Figura 6).

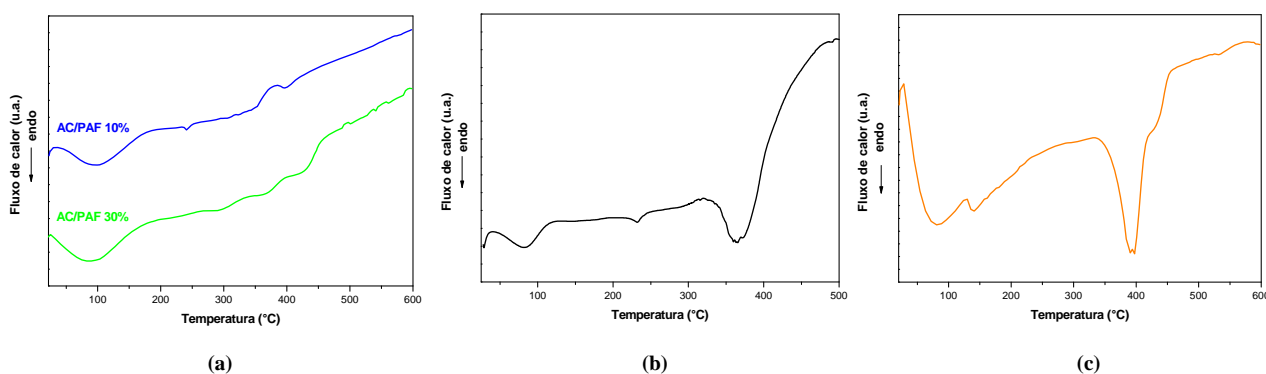


Figura 6 – Curvas de DSC. a) Blendas AC/PAF 10% e AC/PAF 30%, b) Acetato de celulose e c) PAF.

## Análise Termogravimétrica (TGA) das blendas AC/PAF

Considerando-se que o acetato de celulose é mais estável que o PAF, espera-se a seguinte seqüência de estabilidade térmica para as blendas: PAF < AC/PAF 10% < AC/PAF 30% < AC. Essa tendência é observada na Figura 7, onde a temperatura inicial de perda de massa das blendas apresenta valores intermediários aos dos componentes puros. Acima de 400° C as misturas poliméricas apresentam uma velocidade de decomposição menor do que os seus constituintes, pois neste caso, o PAF retardou a degradação da celulose, possivelmente através de reações de reticulação envolvendo transesterificações.

Outro ponto relevante diz respeito à perda de massa das blendas, quando comparadas aos componentes puros. As curvas de TGA das misturas demonstram que a temperaturas abaixo de 250

°C, o processo de degradação destas é praticamente idêntico ao do PAF puro. Levando-se em consideração que a quantidade de PAF nas blendas é bastante baixa, pode-se entender que nesta faixa de temperatura estão ocorrendo rearranjos de cadeia que contribuem para a perda de massa. É importante considerar que nesse intervalo de temperatura a mistura é menos estável que os componentes puros, pois o acetato de celulose não apresenta perda de massa considerável até 300 °C, o que não é observado para as blendas.

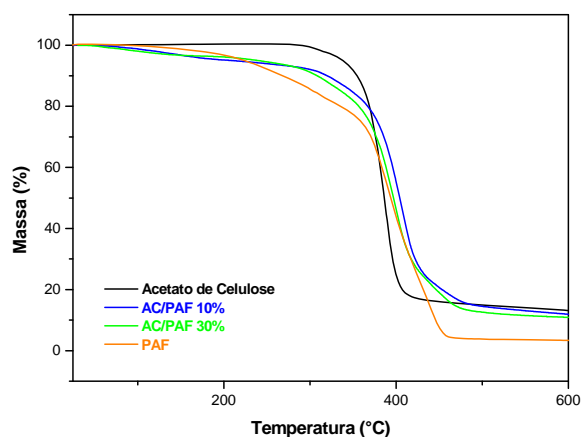


Figura 7 – Curvas de TGA das Blendas AC/PAF 10%, AC/PAF 30%, Acetato de celulose e PAF.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 8 mostra as micrografias eletrônicas de varredura da superfície e fratura das blendas AC/PAF.

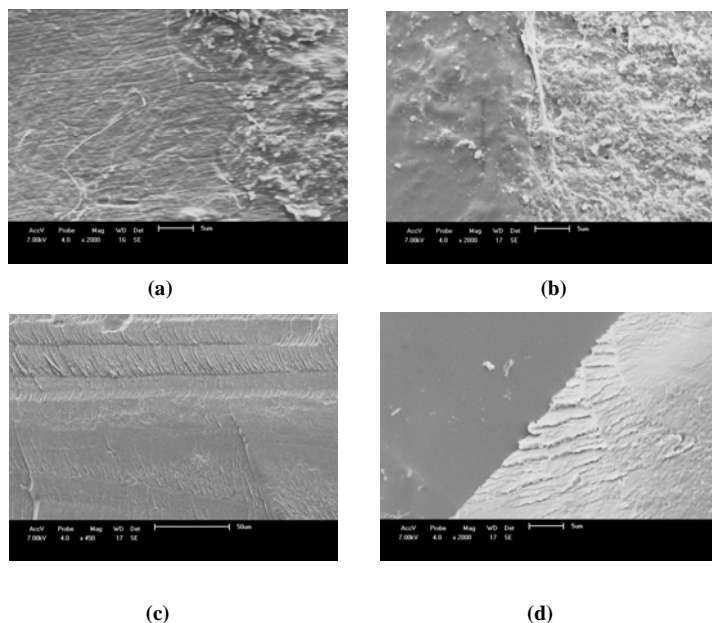


Figura 8 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície e da fratura das blendas. a) AC/PAF 10% X2000, b) AC/PAF 30% X2000, c) AC/PAF 10% X450 e d) AC/PAF 30% X2000.

De acordo com estas micrografias observa-se que nas suas superfícies há duas fases distintas. Uma dessas fases apresenta uma superfície mais lisa, representada pelo PAF e, a outra apresenta uma superfície mais rugosa e clara representada pelo acetato de celulose (Figura 8 (a) e (b)). Sendo este fato melhor notado para as blendas com maior quantidade de PAF (AC/PAF 30%). Nas fraturas (Figura 8 (c) e (d)) também é possível se observar estas duas fases distintas.

### ***Dessalinização de água***

As condições utilizadas para os testes de dessalinização são observadas na Tabela 2 abaixo. As membranas testadas foram: AC/PAF 30% e AC (acetato de celulose).

**Tabela 2:** Condições de operação na célula de osmose inversa:

<b>Amostra</b>	<b>V<sub>p</sub> (mL)</b>	<b>A<sub>membrana</sub> (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>P (Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>t (min)</b>
AC	50	16,26	10	0,83
AC/PAF 30%	50	16,26	10	4,50

Onde V<sub>p</sub> é o volume de água permeado, A<sub>membrana</sub> é a área filtrante útil da membrana, P é a pressão e t é o tempo.

Os resultados dos testes de dessalinização realizados estão na Tabela 3 a seguir.

**Tabela 3:** Dados do teste de dessalinização de água:

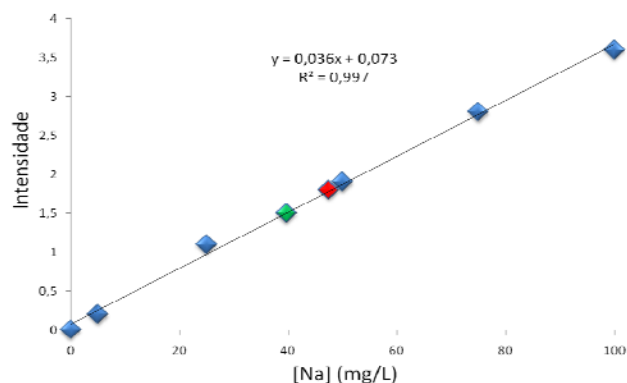
<b>Amostra</b>	<b>I</b>	<b>C<sub>A</sub> [Na] (mg/L)</b>	<b>C<sub>P</sub> [Na] (mg/L)</b>	<b>R (%)</b>	<b>J<sub>v</sub> (mL/Kgfmin)</b>	<b>J (mL/min)</b>
AC	1,8	50	47,5	5,00	0,146	1,46
AC/PAF 30%	1,5	50	39,7	20,6	0,067	0,67

Onde, C<sub>P</sub> é a concentração de sódio no permeado, C<sub>A</sub> é a concentração de sódio na alimentação, R é o coeficiente de retenção de sódio na solução, J<sub>v</sub> é a permeabilidade da membrana e J é o fluxo de permeado.

Para as determinações da intensidade (I) foi utilizado um fotômetro de chama da marca Micronal, modelo B462.

Para a determinação da concentração de sódio ([Na]) das amostras foi construída uma curva analítica (curva padrão) numa faixa de concentração variando de 0 a 100 ppm de Na. A curva padrão pode ser observada na Figura 9 abaixo.





**Figura 9** – Curva analítica utilizada para determinação da [Na] da solução permeada.

De modo geral, a análise destes resultados indica que a membrana AC/PAF 30% apresenta melhor desempenho em relação a membrana pura AC. A membrana AC/PAF 30% apresenta melhor performance, com coeficiente de retenção (R) de 20,6%. Portanto a adição do poliéster PAF na composição das membranas favoreceu para um aumento significativo do coeficiente de retenção de sódio, estes poliésteres possuem muitos grupos polares, o que de certa maneira contribui para aumentar o seu potencial de dessalinização de água.

## Conclusões

A síntese de poliésteres a partir da reação de policondensação da mistura de ácidos dicarboxílicos e glicerol mostrou-se viável, com formação de redes poliméricas bastante reticuladas.

As blendas poliméricas apresentaram uma boa estabilidade térmica com temperaturas iniciais de perda de massa intermediárias entre as dos seus componentes puros, como era esperado. Os resultados mostraram misturas com boa resistência mecânica, flexibilidade e estabilidade dimensional.

A dessalinização da água mostrou-se viável e com resultados promissores. A membrana polimérica avaliada indicou um bom desempenho em relação à membrana pura de AC, testadas sob as mesmas condições. Logo, a adição do poliéster PAF na composição da membrana melhorou significativamente o potencial de dessalinização de água.

## Agradecimentos

A Fapesb pelo apoio financeiro, ao GECIM e a Professora Nadia Mamede José.

## Referências Bibliográficas

1. J. C. Mierzwa; S. M. C. M. Carrara; M. C. C. Silva; M. F. F. Jardim; T. Mattio in Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.
2. J. C. Mierzwa; M. C. C. Silva; L. D. B. Rodrigues; I. Hespanhol. *Eng. Sanit. Ambient.* 2008, 13, 78.
3. E. Saljoughi, M. Sadrzadeh, T. Mohammadi; J. Membr. Sci. 2009, 326, 627.
4. T. Mohammadi, E. Saljoughi; *Desalination* 2009, 243, 1.
5. H. El-Saied, A. H. Basta, B. N. Barsoul, M. M. Elberry, *Desalination*. 2003, 159, 171.
6. E. Ferjani, E. Ellouze, R. B. Amar, *Desalination*. 2005, 177, 43.
7. J. F. Stumbe; B. Bruchmann; *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 921.
8. M. M. Brioude, D. H. Guimarães, R. P. Fiúza, L. A. S. A. Prado, J. S. Boaventura, N. M. José; *Mat. Res.* 2007, 10 (4), 335.
9. J. S. Taylor; M. Wiesner. *A Handbook of Community Water Supplies*, 1999.
10. N. Tsutsumi; T. Kiyotsukuri; M. Kanaboschi. *Pol. Int.* 1994, 33, 1.
11. A. C. Habert; C. P. Borges; R. Nobrega. *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro, 2006.
12. <http://www.uniagua.org.br/website/default.asp?tp=3&pag=dessalinizacao.htm>. Acessada em 07/06/2008.
13. <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2004/dezembro/bn.2004-12-10.5455922822/>. Acessada em 07/06/2008.