

MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE COM NANOESTRUTURAS  
INORGÂNICAS PARA DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA POR OSMOSE INVERSA

Anderson Luis Ohland

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

Março de 2015

MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE COM NANOESTRUTURAS  
INORGÂNICAS PARA DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA POR OSMOSE INVERSA

Anderson Luis Ohland

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof<sup>a</sup>. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Jose Carlos Mierzwa, D.Sc.

---

Dr. Marcel Vasconcelos Melo, D.Sc.

---

Dr. Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Ohland, Anderson Luis

Membranas de Acetato de Celulose com Nanoestruturas Inorgânicas para Dessalinização de Água por Osmose Inversa/ Anderson Luis Ohland. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 84 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Vera Maria Martins Salim

Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 75-82.

1. Osmose inversa. 2. Membranas. 3. Dessalinização. 4. Nanoestruturas. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Eu não sou tão forte quanto previa,  
nem tão fraco quanto eu temia.  
Não tenho o passo rápido como eu gostaria,  
nem paraliso como poderia.  
Aprendi a me equilibrar nos extremos.  
Se não tenho o direito de escolher todos os acontecimentos,  
me posiciono de acordo com os fatos.  
No final, o que me move não é forte o suficiente para me derrubar,  
mas é intenso o bastante para me fazer ir além.*

Fernanda Gaona.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus,  
Aos meus pais,  
A minha família,  
Aos meus amigos,  
Aos meus orientadores,  
Aos membros da banca,  
Aos amigos do GRIFIT e do PAM,  
Aos professores,  
Ao PEQ,  
Ao CNPq,  
Ao Rio de Janeiro!!

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma fizeram parte desta trajetória.

**OBRIGADO!**

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE COM NANOESTRUTURAS  
INORGÂNICAS PARA DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA POR OSMOSE INVERSA

Anderson Luis Ohland

Março/2015

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho foram desenvolvidas membranas de acetato de celulose para utilização em processos de dessalinização de água, com incorporação de diferentes percentuais de zeólitas, nanotubos de titanato e carbono expandido. Observou-se um efeito crescente da permeabilidade da água com a adição de até 20 % de zeólitas, passando de 0,047 para 0,121 L.µm/h.m<sup>2</sup>.bar, o que caracteriza um aumento de 2,5 vezes, com a rejeição a NaCl se mantendo acima de 90 %. O perfil de permeabilidade se manteve crescente com concentrações ainda maiores de zeólitas, chegando a aumentar até 5,5 vezes, porém houve redução na rejeição para valores em torno de 75 %. Com a incorporação de nanotubos de titanato houve um aumento expressivo da permeabilidade da água, porém ocorreu uma queda brusca da rejeição de sal. Já para o carbono expandido, ocorreu um leve aumento da permeabilidade para baixas concentrações, seguido de uma queda da mesma para concentrações mais elevadas, atuando, assim, como barreira para a água. Finalmente, comparou-se os resultados experimentais das membranas com zeólitas com o comportamento teórico obtido a partir do modelo de Maxwell. O modelo conseguiu ajustar-se aos dados experimentais apenas para baixas concentrações de partículas na membrana, visto que o mesmo não prevê a formação de aglomerados de partículas e defeitos de interface entre partícula e polímero.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CELLULOSE ACETATE MEMBRANES WITH INORGANIC NANOSTRUCTURES  
FOR WATER DESALINATION BY REVERSE OSMOSIS

Anderson Luis Ohland

March/2015

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

In this study, high-performance cellulose acetate membranes were developed for use in water desalination processes by incorporation of different amounts of zeolites, titanate nanotubes or expanded carbon particles. It was observed an increasing in water permeability from 0.047 to 0.121 L. $\mu$ m/h.m<sup>2</sup>.bar with zeolite content in the polymer solution up to 20 % wt., while the rejection of NaCl was kept above 90 %. The permeability increased up to 5.5 times with higher concentrations of zeolites, but the rejection dropped to values around 75 %. The incorporation of titanate nanotubes showed a significant increase in water permeability, but an abrupt drop in salt rejection. For the expanded carbon particles, a slight increase in permeability at low concentrations was observed, but followed by a drop at higher concentrations, acting as a barrier for water permeation. Comparison of the experimental results with the theoretical behavior obtained from the Maxwell model was carried out for membranes with zeolites. The model was able to fit the experimental data only at low concentrations of particles in the membrane, according to the fact that the model neglects the interactions between particles and the interface defects between particle and polymer.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiii
SIMBOLOGIA .....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Dessalinização de água.....	5
2.1.1 Histórico da dessalinização .....	5
2.1.2 Processos de dessalinização.....	6
2.1.3 Dessalinização no Brasil.....	8
2.2 Processos de separação por membranas .....	9
2.2.1 Membranas .....	9
2.2.2 Processos de separação por membranas .....	11
2.2.3 Osmose inversa e pervaporação .....	14
2.2.4 Módulos de permeação .....	16
2.2.5 Polarização de concentração e incrustações .....	18
2.3 Nanotecnologia aplicada a membranas .....	19
2.3.1 Definição de nanoestruturas .....	19
2.3.2 Membranas de matriz mista.....	20
2.3.3 Principais partículas estudadas .....	21
2.4 Mecanismos de transporte em membranas .....	25
2.5 Modelos de transporte em membranas de matriz mista .....	29
2.5.1 Modelo de Maxwell.....	29
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1 Material.....	33
3.2 Caracterização das partículas.....	34
3.2.1 Distribuição de tamanho de partículas .....	34
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
3.2.3 Densidade .....	34
3.3 Síntese das membranas por evaporação total do solvente.....	35
3.4 Caracterização das membranas.....	37
3.4.1 Espessura .....	37
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37

3.4.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - EDS .....	38
3.4.4	Ângulo de contato.....	38
3.4.5	Densidade .....	38
3.5	Desempenho das membranas .....	38
3.5.1	Permeabilidade e rejeição a sal em testes de osmose inversa.....	38
3.5.2	Permeabilidade da água em testes de pervaporação .....	41
3.6	Previsão teórica do comportamento das membranas com zeólitas .....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
4.1	Caracterização das partículas.....	44
4.1.1	Distribuição de tamanho de partículas .....	44
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura das partículas .....	46
4.1.3	Densidade das partículas .....	48
4.2	Síntese das membranas.....	48
4.3	Caracterização das membranas.....	49
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
4.3.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - EDS .....	54
4.3.3	Ângulo de contato.....	57
4.3.4	Densidade .....	58
4.4	Desempenho das membranas .....	59
4.4.1	Permeabilidade e rejeição a sal em testes de osmose inversa.....	59
4.4.2	Permeabilidade da água em testes de pervaporação .....	68
4.5	Comparação dos resultados experimentais com o modelo de Maxwell.....	70
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	73
6	REFERÊNCIAS .....	75
7	ANEXOS .....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Evolução da capacidade de dessalinização no mundo .	6
Figura 2.2 – Capacidade dos processos de dessalinização no mundo.	7
Figura 2.3 – Esquematização dos tipos de membranas.	10
Figura 2.4 – Correntes que compõem o processo de permeação.	12
Figura 2.5 – Esquema de filtração convencional e tangencial .	12
Figura 2.6 – Processos de separação por membranas por diferença de pressão.	13
Figura 2.7 – Esquematização do fenômeno osmótico.	15
Figura 2.8 – Esquematização do processo de pervaporação.	16
Figura 2.9 – Módulo de placa-e-quadro e espiral .	17
Figura 2.10 – Módulo de permeação de membranas cilíndricas .	17
Figura 2.11 – Polarização de concentração em membranas.	18
Figura 2.12 – Esquema de membranas de matriz mista.	20
Figura 2.13 – Tipos comuns de zeólitas.	22
Figura 2.14 – Esquematização de permeação de água através de nanotubos de carbono .	23
Figura 2.15 – Matriz mista de poliuretano com sílica como fase dispersa.	25
Figura 2.16 – Esquematização dos mecanismos de escoamento em poros (a) e sorção-difusão (b).	26
Figura 2.17 – Hipóteses do modelo de sorção-difusão.	27
Figura 2.18 – Variação da permeabilidade efetiva com partículas de diferentes permeabilidades.	31
Figura 2.19 – Efeitos inerentes à membranas de matriz mista .	32
Figura 3.1 – Estrutura química do acetato de celulose .	33
Figura 3.2 – Síntese da membrana de acetato de celulose por evaporação total do solvente.	35
Figura 3.3 – Esquematização do processo de síntese das membranas de matriz mista.	36
Figura 3.4 – Esquema do sistema de permeação de uma célula de osmose inversa.	39
Figura 3.5 – Sistema de permeação em células de osmose inversa.	40
Figura 3.6 – Esquema representativo do sistema de pervaporação .	42
Figura 3.7 – Sistema de pervaporação utilizado.	42
Figura 4.1 – Distribuição do tamanho de partículas na suspensão do carbono expandido em acetona.	44
Figura 4.2 – Distribuição do tamanho de partículas na suspensão dos nanotubos de titanato em acetona.	45

Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de partículas na suspensão das zeólitas em acetona. ...	45
Figura 4.4 – Imagens de MEV das partículas de carbono expandido. Ampliação de 5.000x (esquerda) e 40.000x (direita).....	46
Figura 4.5 – Imagens de MEV dos nanotubos de titanato. Ampliação de 15.000x (esquerda) e 20.000x (direita). ....	47
Figura 4.6 – Imagens de MEV das zeólitas. Ampliação de 20.000x (esquerda) e 50.000x (direita). ....	47
Figura 4.7 – Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana de acetato de celulose. Ampliação de 10.000x (a) e (b).....	50
Figura 4.8 – Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 5% de carbono expandido. Ampliação de 10.000x (a) e 5.000x (b). ....	50
Figura 4.9 – Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 10% de nanotubos de titanato. Ampliação de 5.000x (a) e 500x (b).....	51
Figura 4.10 - Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 20% de zeólitas. Ampliação de 10.000x (a) e 2.000x (b).....	52
Figura 4.11 - Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 30% de zeólitas. Ampliação de 8.000x (a) e 10.000x (b).....	53
Figura 4.12 - Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 40% de zeólitas. Ampliação de 10.000x (a) e 5.000x (b).....	53
Figura 4.13 – Imagem de MEV em Quanta FEG da membrana com 40% de zeólitas. Ampliação de 10.000x.....	54
Figura 4.14 – Análise composicional da membrana de acetato de celulose.....	55
Figura 4.15 – Distribuição dos componentes elementares da membrana de acetato de celulose. ....	55
Figura 4.16 – Análise composicional da membrana com 40% de zeólitas. ....	56
Figura 4.17 – Distribuição dos componentes elementares da membrana com 40% de zeólitas. ....	56
Figura 4.18 – Ângulo de contato das membranas com diferentes percentuais de partículas. ..	57
Figura 4.19 – Variação da densidade das membranas com diferentes percentuais de partículas. ....	59
Figura 4.20 – Desempenho das membranas em sistema de osmose inversa com adição de diferentes cargas de carbono expandido. ....	61
Figura 4.21 – Desempenho das membranas em sistema de osmose inversa com adição de diferentes cargas de nanotubos de titanato. ....	62

Figura 4.22 - Desempenho das membranas em sistema de osmose inversa com adição de diferentes cargas de zeólitas. ....	64
Figura 4.23 – Gráfico de permeabilidade <i>versus</i> rejeição para comparação entre as diferentes partículas.....	68
Figura 4.24 – Desempenho das membranas com diferentes cargas de zeólitas em sistema de pervaporação.....	69
Figura 4.25 – Comparação das permeabilidades dos processos de osmose inversa e pervaporação das membranas com cargas de zeólitas.....	70
Figura 4.26 – Comparação do modelo de Maxwell com os resultados experimentais das membranas com zeólitas.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Custo atual de produção de água por diferentes processos de dessalinização.....	8
Tabela 2.2 – Resumo dos processos de separação por membranas e suas aplicações. ....	14
Tabela 3.1 – Percentuais de partículas adicionadas às membranas de matriz mista. ....	36
Tabela 4.1 – Densidade das partículas estudadas. ....	48
Tabela 4.2 – Espessura das membranas sintetizadas com diferentes partículas e percentuais.	49
Tabela 4.3 – Permeabilidade de filmes densos de acetato de celulose em osmose inversa. ....	60
Tabela 4.4 – Tipos de zeólitas e suas características .....	65
Tabela 4.5 – Resumo dos principais trabalhos da literatura. ....	67
Tabela 7.1 – Dados experimentais dos testes de osmose inversa e tratamento dos dados.....	83
Tabela 7.2 – Dados experimentais dos testes de pervaporação e tratamento dos dados. ....	84

## SIMBOLOGIA

C	Concentração	[mg/L]
D	Coefficiente de difusão	[cm <sup>2</sup> /s]
J	Fluxo	[L/(h.m <sup>2</sup> )]
K	Coefficiente de partição	[admens]
M	Concentração molar	[mol/L]
$\mu$	Potencial químico	
p	Pressão	[bar]
P	Permeabilidade normalizada	[L. $\mu$ m/(h.m <sup>2</sup> .bar)]
R	Rejeição	[%]
T	Temperatura	[K]
V	Volume molar	[cm <sup>3</sup> /mol]
$\Delta x$	Espessura da membrana	[ $\mu$ m]
$\alpha$	Atividade	[mg/L]
$\pi$	Pressão osmótica	[bar]
$\rho$	Densidade	[g/cm <sup>3</sup> ]

### *Índices:*

a	alimentação;	m	membrana;
c	fase contínua;	p	permeado;
d	fase dispersa;	s	soluto;
ef	efetiva;	w	água;
i	componente;		

# 1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que cerca de 71 % da superfície do nosso planeta é coberta por água e, desta fração, 97,5 % é salgada e se encontra nos mares, oceanos e aquíferos, 1,8 % é inacessível nas geleiras, em estado sólido, e apenas 0,8 % consiste em água doce disponível em lençóis freáticos, rios e lagos (ANA/MMA, 2012). O advento da revolução industrial, o crescimento acelerado das cidades e da população, a contaminação dos reservatórios de água doce, efeitos climáticos e a distribuição irregular da água fizeram e fazem com que várias regiões sofram com a falta de água potável no Brasil e no mundo (BRIÃO *et al.*, 2014).

Por exemplo, cerca de 22 % da população mundial vive na China, que tem apenas 8 % dos recursos naturais de água doce do planeta (ZHENG *et al.*, 2014). O Brasil, um dos países mais ricos em água doce do mundo, sofre com sérios problemas de escassez de água. São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte, os três principais centros urbanos do país, enfrentam, neste verão de 2015, a pior crise hídrica da história, além das áreas que historicamente sofrem com a falta d'água, como a região nordeste.

Para suprir esta necessidade de água potável no mundo, métodos de dessalinização da água do mar ou de água salobra vêm sendo desenvolvidos e sua utilização já é feita em larga escala em diversos países, devido a crescentes aperfeiçoamentos que tornaram os processos economicamente viáveis (BRIÃO *et al.*, 2014; GHAF FOUR *et al.*, 2013; PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012). Qatar e Kuwait são exemplos de países que utilizam água dessalinizada no abastecimento da população e das indústrias (GHAF FOUR *et al.*, 2013).

O Brasil tem uma área litorânea de mais de 7.000 km de extensão em linha contínua, e grandes centros urbanos se encontram nesta faixa, ou próximos dela. Estima-se que mais da metade da população brasileira viva a uma distância de, até, 60 km do mar, onde estão localizados, também, setores fundamentais do parque industrial brasileiro (SMA/CPLEA, 2005). Tais dados geram grande interesse nos processos de dessalinização de água para ajudar a suprir a necessidade de água potável no Brasil.

Processos com membranas são responsáveis por quase 60 % da dessalinização global, enquanto a fatia restante é ocupada por processos térmicos (GHAF FOUR *et al.*, 2013; PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012). A osmose inversa é o principal processo de dessalinização de água que se utiliza de membranas, que são permeáveis a água e

essencialmente impermeáveis a sais (BRIÃO *et al.*, 2014; HABERT *et al.*, 2004; MALAEB e AYOUB, 2011; AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013). Neste processo, a rejeição do soluto se dá devido a uma exclusão por cargas elétricas e/ou pelas interações físico-químicas entre soluto, solvente e membrana (BRIÃO *et al.*, 2014; MALAEB e AYOUB, 2011).

A utilização do processo de osmose inversa vem aumentando acentuadamente nos últimos anos devido a avanços tecnológicos que permitiram melhorar o rendimento do processo e, com isso, diminuir o custo do produto final (GHAFFOUR *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2013). Com o uso de membranas de alta permeabilidade e a otimização do consumo de energia nas plantas de osmose inversa, o custo da água dessalinizada por esse método passou de 2,1US\$/m<sup>3</sup>, em 1975, para valores em torno de 0,5 US\$/m<sup>3</sup> nos dias atuais (GHAFFOUR *et al.*, 2013; PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012; AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013; ZHENG *et al.*, 2014).

Para aumentar a eficiência do processo de osmose inversa, pesquisas devem envolver o desenvolvimento de membranas com elevado fluxo permeado e alta rejeição aos solutos, eficiência no pré-tratamento da água a ser dessalinizada, otimização do consumo de energia do sistema, entre outros (GHAFFOUR *et al.*, 2013; PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012).

O desenvolvimento de membranas com melhor desempenho visa resolver alguns problemas das membranas poliméricas convencionais, como baixa hidrofiliabilidade, baixos fluxos, tendência a *biofouling* e baixa resistência mecânica (MATTIA *et al.*, 2011; MOHAMMAD *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2013). Para cumprir este objetivo, as membranas de matriz mista vêm ganhando destaque devido ao seu desempenho superior quando comparadas as membranas tradicionais.

As membranas de matriz mista são caracterizadas por matrizes poliméricas reforçadas com partículas inorgânicas, geralmente em escala nanométrica, com o propósito de aumentar o efeito de sorção, difusão e/ou rejeição das membranas (HOEK *et al.*, 2014; BUONOMENNA, 2013). A incorporação de materiais em escala nanométrica pode causar efeitos sinérgicos intensos que afetam o desempenho das membranas em operação (MATTIA *et al.*, 2011; MOHAMMAD *et al.*, 2013).

Dentre as partículas já estudadas para este fim, tem-se nanotubos de carbono, partículas de alumina, sílica, zeólitas, óxido de titânio, entre outros (MATTIA *et al.*, 2011; MOHAMMAD *et al.*, 2013; BUONOMENNA, 2013; HOEK *et al.*, 2007; HOEK

*et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2013). A literatura reporta aumentos de até três vezes na permeabilidade das membranas com rejeições acima de 90 % com o uso de zeólitas (HOEK, 2007 *et al.*; HOEK *et al.*, 2013). Com a adição de nanotubos de carbono relata-se a duplicação do fluxo permeado com alta rejeição de sais (ZHANG *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2013).

A incorporação de nanopartículas pode aumentar o desempenho da membrana devido a afinidade química do permeante com as partículas, ou devido a canais com menor resistência a permeação, intrínsecos ao material adicionado. Pode ocorrer também um rearranjo das cadeias poliméricas da membrana e uma exclusão por diferença de cargas elétricas, dependendo das características das partículas (HOEK *et al.*, 2014; BUONOMENNA, 2013). Estas membranas são capazes de reduzir o consumo de energia de uma planta de dessalinização e aumentar a produtividade com instalações menores e custos de capital mais baixos (CHEW *et al.*, 2015).

Dado o exposto, o objetivo geral deste trabalho é a investigação do efeito da adição de nanoestruturas inorgânicas em membranas densas isotrópicas de acetato de celulose, adequadas à aplicação em processos de osmose inversa para dessalinização de água. Visou-se o aumento de permeabilidade da água sem afetar significativamente a rejeição de sal.

Dentre os objetivos específicos destacam-se o preparo e a caracterização das membranas de matriz mista sintetizadas com diferentes percentuais de zeólitas, nanotubos de titanato e carbono expandido; testes de permeabilidade e rejeição de sal em processos de osmose inversa e, ainda, a aplicação do modelo de Maxwell para prescrever o comportamento teórico das membranas com zeólitas no processo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Dessalinização de água

As tecnologias de dessalinização de água surgiram como soluções promissoras no abastecimento de água potável para as regiões com escassez deste recurso natural (PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012). Os processos podem ser térmicos ou fazerem uso de membranas para conseguir a separação da água dos sais.

#### 2.1.1 Histórico da dessalinização

- Em 1928 foi instalada em Curaçao uma estação dessalinizadora pelo processo de destilação artificial, com uma produção de 50 m<sup>3</sup> de água potável por dia.
- Nos Estados Unidos, as primeiras iniciativas para o aproveitamento da água do mar datam de 1952, quando o Congresso aprovou uma Lei cuja finalidade seria criar meios que permitissem reduzir o custo da dessalinização da água do mar.
- O Chile foi um dos países pioneiros na utilização da destilação solar, construindo o seu primeiro destilador em 1961.
- Em 1964 entrou em funcionamento o alambique solar de Syni, ilha grega do Mar Egeu, considerado o maior da época, destinado a abastecer de água potável a sua população de 30.000 habitantes.
- A Grã-Bretanha, em 1965, era responsável por 74 % da produção mundial de água doce via dessalinização, com um total aproximado de 190.000 m<sup>3</sup> por dia.
- No Brasil, o processo de osmose inversa foi primeiramente utilizado na Bahia para dessalinizar água salobra, nos municípios de Feira de Santana e Ipiara.
- Em 1987, a Petrobrás iniciou o seu programa de dessalinização de água do mar para atender às suas plataformas marítimas, usando o processo de osmose inversa e nanofiltração.
- Atualmente, mais de 120 países possuem plantas de dessalinização que auxiliam no abastecimento de sua população.
- Existem 7.500 usinas em operação no Golfo Pérsico, Espanha, Malta, Austrália e Caribe, convertendo 4,8 bilhões de metros cúbicos de água salgada em água doce, por ano.

- As grandes plantas de dessalinização encontram-se no Kuwait, Curaçao, Aruba, Guernsey e Gibraltar, abastecendo-os integralmente com água doce retirada do mar.
- Estimava-se que o mercado global de componentes de osmose inversa ultrapassasse 3,7 bilhões em 2014 (AMBIENTE BRASIL, 2011; BUONOMENNA, 2013).

### 2.1.2 Processos de dessalinização

Em 2012, a capacidade de dessalinização global girava em torno de 66,4 milhões m<sup>3</sup>/dia, e, conforme mostra a Figura 2.1, espera-se que este valor aproxime-se de 100 milhões m<sup>3</sup>/dia em 2015, sendo aproximadamente metade deste montante devido aos processos com membranas (GHAFFOUR *et al.*, 2013).

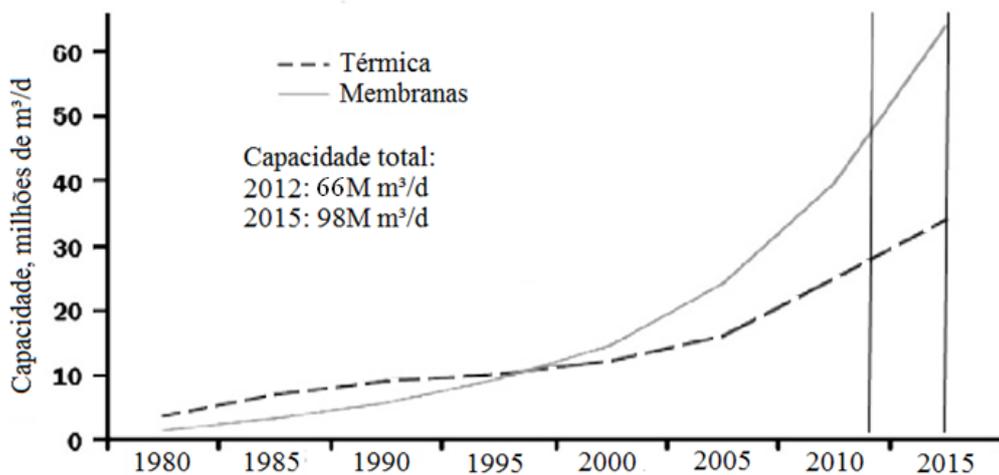


Figura 2.1 – Evolução da capacidade de dessalinização no mundo (GHAFFOUR *et al.*, 2013).

Os processos com membranas são responsáveis por mais de 60% da produção mundial, com destaque para a osmose inversa (OI) e a eletrodialise (ED) (BUONOMENNA, 2013; PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012; JUNG *et al.*, 2013; GHAFFOUR *et al.*, 2013; AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013). Os processos térmicos ocupam a parte restante, destacando-se a destilação flash multi-estágio (DFM) e a destilação multi-efeito (DME). A Figura 2.2 compara a capacidade instalada das principais tecnologias de dessalinização de água operadas no mundo.

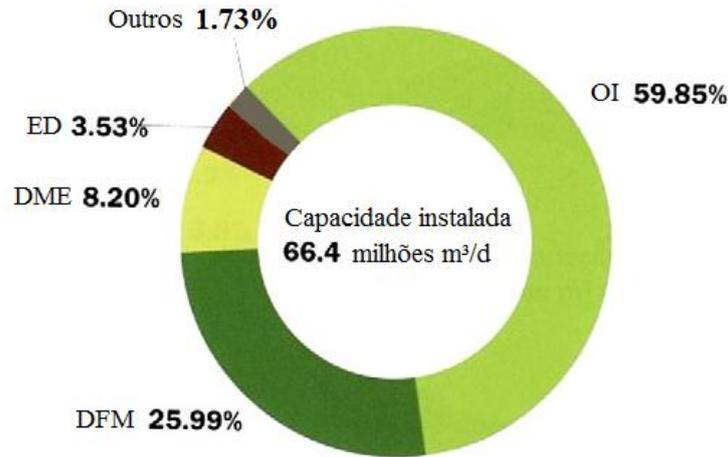


Figura 2.2 – Capacidade dos processos de dessalinização no mundo, referente ao primeiro bimestre de 2012 (GHAF FOUR *et al.*, 2013).

O consumo de energia de uma planta de dessalinização é responsável pela maior porção do custo total da produção de água dessalinizada, podendo chegar a 45% do custo total de produção (BUONOMENNA, 2013; AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013).

Nos processos térmicos a energia, térmica e elétrica, é usada basicamente nas etapas de evaporação e condensação, e para o acionamento das bombas. As plantas são constituídas de uma série de estágios de evaporação e condensação e necessitam grandes instalações (AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013).

A osmose inversa utiliza membranas que fazem a separação água/sais, consumindo energia elétrica para as bombas e operam com capacidades de 0,1 m<sup>3</sup>/dia (navios, por exemplo) até 395.000 m<sup>3</sup>/dia (AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013). Trabalha com pressões elevadas (50 a 80 bar para água do mar) e, geralmente, necessita pré-tratamentos.

Para diminuir o consumo de energia do processo de osmose inversa, as melhorias estão direcionadas no desenvolvimento de membranas com melhor desempenho (23,5 %), juntamente com combinação de processos (11,5 %), melhores tecnologias de recuperação de energia (16,9 %), melhoria na eficiência em todas as etapas do processo (30,4 %), entre outros (BUONOMENNA, 2013).

Os custos de dessalinização vêm caindo para todas as tecnologias, particularmente na última década. Com o desenvolvimento do processo de osmose

inversa, o custo de produção de água dessalinizada, por este processo, caiu atualmente para menos de US\$ 0,50/m<sup>3</sup>, para produção em larga escala (CHEW *et al.*, 2015; GHAF FOUR *et al.*, 2013; AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013). A Tabela 2.1 apresenta uma comparação dos custos da dessalinização de água pelos diferentes processos.

Tabela 2.1 – Custo atual de produção de água por diferentes processos de dessalinização (AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013).

<b>Processo</b>	<b>Capacidade (m<sup>3</sup>/d)</b>	<b>Custo (US\$/m<sup>3</sup>)</b>
MSF	23.000 - 528.000	0,52 - 1,75
MED	> 95.000	0,52 - 1,01
	12.000 – 55.000	0,95 – 1,95
OI	100.000 - 320.000	0,45 - 0,66
	15.000 – 60.000	0,48 – 1,62
	1.000 – 4.800	0,7 – 1,72

Esta queda no custo da água produzida é favorecida pelas plantas de produção em larga escala, com elevada capacidade de produção, competição com outras tecnologias, melhores materiais, diminuição do consumo de energia, assim como a simplicidade e flexibilidade dos projetos das plantas (GHAF FOUR *et al.*, 2013).

### 2.1.3 Dessalinização no Brasil

No Brasil, o sistema de dessalinização de água já é usado em nove estados. Cercada pelo mar, a ilha de Fernando de Noronha é abastecida com 60% de água oriunda de dessalinização por osmose inversa. O sistema de dessalinização funciona na ilha desde 1999, em parceria com a Companhia de Abastecimento de Água de Pernambuco (COMPESA, 2014).

No sertão do Ceará também há estações de dessalinização devido a água do subsolo ser salobra. Na verdade, todo o Nordeste é caracterizado por condições semi-áridas, com um baixo índice de chuvas, e por um solo predominantemente cristalino, que favorece a salinização dos lençóis freáticos. Atualmente, para abastecimento das

regiões mais críticas, as iniciativas ainda se restringem basicamente a construção de açudes e a utilização de carros pipa (AMBIENTE BRASIL, 2011).

A implantação de sistemas de osmose inversa para dessalinização de água se apresenta como solução promissora para estas regiões. Porém hoje, no Brasil, o custo de dessalinização de água ainda é 5 vezes maior que a produção de água tratada (GLOBO COMUNICAÇÃO, 2014)

Há um programa federal de dessalinização no Brasil, chamado Programa Água Doce, que começou a ganhar força na década de 90 com o presidente Fernando Henrique Cardoso e foi ampliado nos governos subsequentes (RODRIGUES e BRENHA, 2014). Hoje, o programa beneficia 100 mil pessoas de 9 Estados do país, com 150 sistemas de dessalinização implantados, 212 municípios envolvidos, valor de investimento de R\$ 209.579.233,85 e meta de atender 2,5 milhões de pessoas até 2019 (PAD/MMA, 2015).

## **2.2 Processos de separação por membranas**

### *2.2.1 Membranas*

As membranas são barreiras físicas que separam duas fases e restringem, total ou parcialmente, a passagem de um ou mais componentes de uma fase para a outra (LIN *et al.*, 2010; HABERT *et al.*, 2004; BUONOMENNA, 2013; MOHAMMAD *et al.*, 2013). O transporte através da membrana ocorre devido à diferença de potencial químico entre as fases separadas, enquanto a seletividade está relacionada às propriedades físicas ou químicas dos componentes permeantes (LIN *et al.*, 2010).

As membranas podem ser classificadas em dois grandes grupos: porosas ou densas. As membranas porosas possuem espaços vazios ao longo da sua seção transversal, enquanto as densas são formadas por um filme denso, no qual o transporte ocorre pelos espaços intersegmentais da matriz polimérica que forma a membrana. As membranas podem ter estrutura e propriedades de transporte uniformes ao longo da sua seção transversal, caracterizando as membranas isotrópicas, ou não uniformes, chamadas anisotrópicas. As membranas anisotrópicas podem, ainda, ser integrais, ou seja, formadas pelo mesmo material, ou compostas, formadas por materiais diferentes

(HABERT *et al.*, 2006; BAKER, 2004). A Figura 2.3 apresenta uma esquematização dos diferentes tipos de membranas e suas variações.

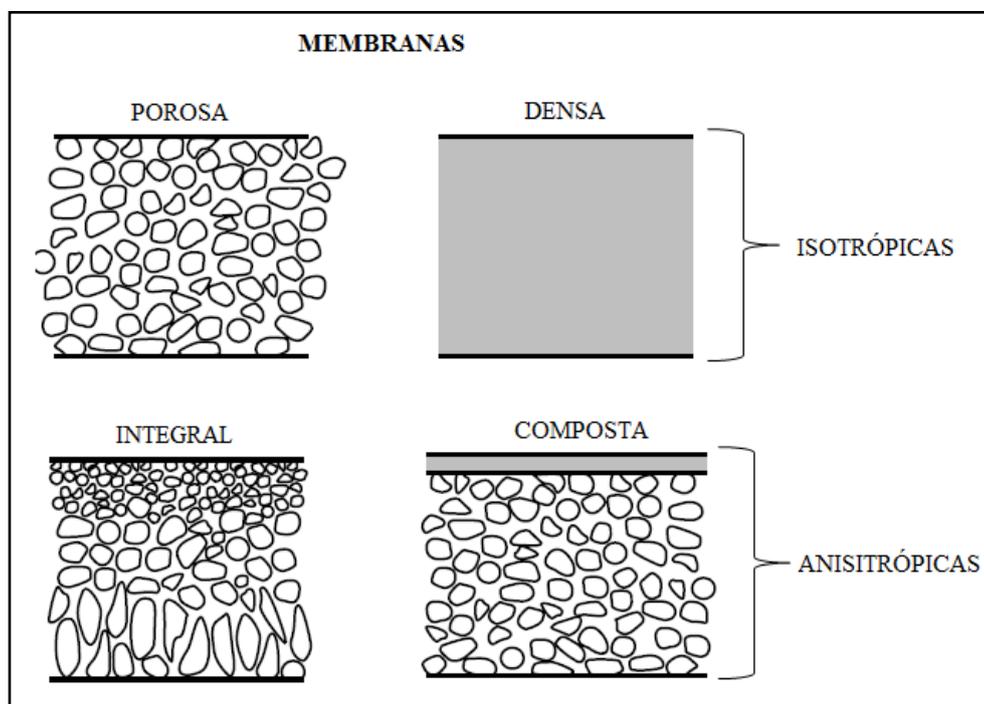


Figura 2.3 – Esquematização dos tipos de membranas (adaptado de BAKER, 2004).

As membranas comumente empregadas na indústria são as anisotrópicas compostas, formadas por uma membrana de espessura entre 100-200  $\mu\text{m}$  e altamente porosa, que proporciona a resistência mecânica, e sobre esta uma camada densa, de apenas 0,1-1  $\mu\text{m}$ , que é responsável pela seletividade da membrana (HOEK *et al.*, 2014).

Nas membranas porosas, a separação dos permeantes ocorre com base na dimensão dos poros. Os solutos com tamanho maior do que os poros serão retidos, enquanto os de tamanho menor permearão através da membrana. Já nas membranas densas, o transporte dos componentes envolve duas etapas, que são a dissolução dos permeantes no material que forma a membrana e a difusão destes através da mesma (HABERT *et al.*, 2004). Neste tipo de permeação, o que define a passagem ou retenção do componente é a basicamente sua afinidade química com o material da membrana. O tamanho, neste caso, também pode influenciar a difusividade do permeante na matriz polimérica.

A permeação através das membranas ocorre com a presença de uma força motriz baseada numa diferença de potencial eletro-químico entre o lado de alimentação e o

lado de permeado. Esta força motriz está relacionada principalmente com as diferenças de pressão e de concentração.

As membranas podem ser sintetizadas com materiais orgânicos ou inorgânicos. Dos orgânicos, os principais materiais utilizados são os poliméricos, pois estes apresentam as vantagens de processabilidade e seletividade, quando comparados aos materiais inorgânicos, como carbono, metais ou cerâmicas, que possuem um custo mais elevado, porém apresentam alta resistência a temperatura e a produtos químicos (HABERT *et al.*, 2004).

Quanto ao preparo das membranas, a morfologia final desejada é o fator dominante na escolha do método de síntese. Para a fabricação de membranas porosas, a principal técnica utilizada é a de inversão de fase. Neste método, faz-se a dissolução do polímero em um solvente apropriado e, após o espalhamento da solução, há a imersão em um banho de não-solvente para o polímero, ocasionando a precipitação deste e formando um filme polimérico. Neste processo, em geral, a precipitação do polímero é precedida de uma separação líquido-líquido, o que leva a formação dos poros da membrana após a solidificação da fase concentrada (HABERT *et al.*, 2004).

As membranas densas podem ser preparadas pelo método de evaporação total do solvente, onde o filme polimérico é preparado fazendo-se a dissolução do polímero no solvente apropriado e posterior espalhamento da solução e evaporação do solvente. Os filmes densos isotrópicos não costumam apresentar viabilidade comercial por terem uma espessura elevada para criar resistência mecânica, o que diminui drasticamente o fluxo permeado e, conseqüentemente, a produtividade do processo. Porém, estas membranas são muito utilizadas em etapas de laboratório para determinação de parâmetros e de propriedades fundamentais no desenvolvimento dos processos (HABERT *et al.*, 2004).

### 2.2.2 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas são indicados para purificar, concentrar e fracionar soluções. As vantagens destes processos com relação aos convencionais se baseiam nas características de serem processos compactos, modulares, energeticamente favoráveis por não envolverem mudança de fase (na maioria dos casos), elevada seletividade, separação de compostos sensíveis a elevadas temperaturas,

simplicidade de operação, entre outros (HABERT *et al.*, 2004; LIN *et al.*, 2010; BAKER, 2004).

Os módulos de permeação por membranas são geralmente baseados numa corrente de alimentação, uma corrente de permeado e uma de concentrado, conforme apresentado na Figura 2.4.

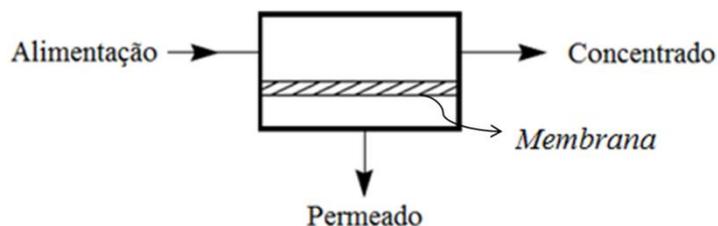


Figura 2.4 – Correntes que compõem o processo de permeação (BAKER, 2004).

Nestes processos, a filtração pode ocorrer de maneira convencional (*dead-end filtration*) ou tangencial (*cross-flow filtration*), dependendo das características do fluido a ser permeado. A Figura 2.5 apresenta um esquema destes dois tipos de operação de processos com membranas. Na filtração convencional, o permeado passa através da membrana de forma frontal e a concentração na superfície da mesma aumenta com o tempo, formando uma “torta” que diminui o fluxo permeado. Já na filtração tangencial, o acúmulo de soluto na superfície é reduzido, fazendo com que seja possível obter um fluxo constante ao longo do tempo (HABERT *et al.*, 2004).

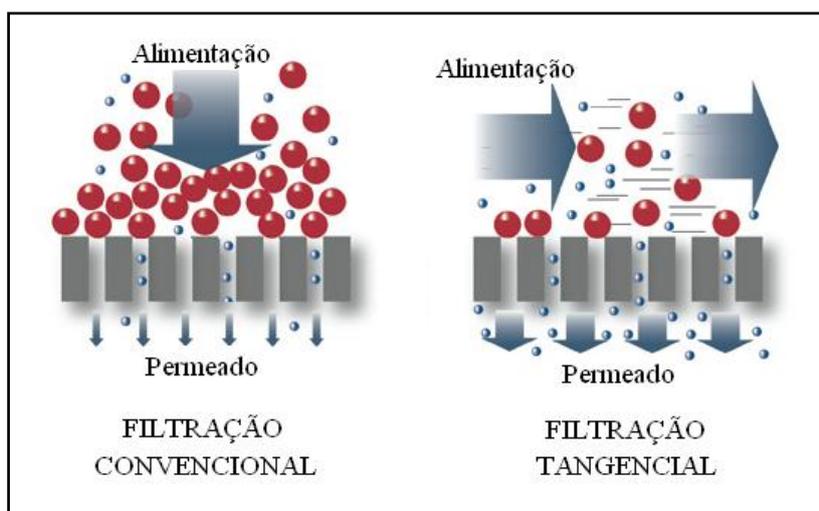


Figura 2.5 – Esquema de filtração convencional e tangencial (adaptado de SPECTRUM, 2014).

A variação dos processos que se utilizam de membranas ocorre devido à características da separação a ser feita. A presença de partículas em suspensão, a natureza e o tipo de solutos exigem processos diferenciados. Dentre os processos que se utilizam da diferença de pressão como força motriz, pode-se citar microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Estes processos são capazes de reter solutos das mais variadas dimensões, desde bactérias na microfiltração até sais monovalentes, como íons de sódio, na osmose inversa (Figura 2.6).

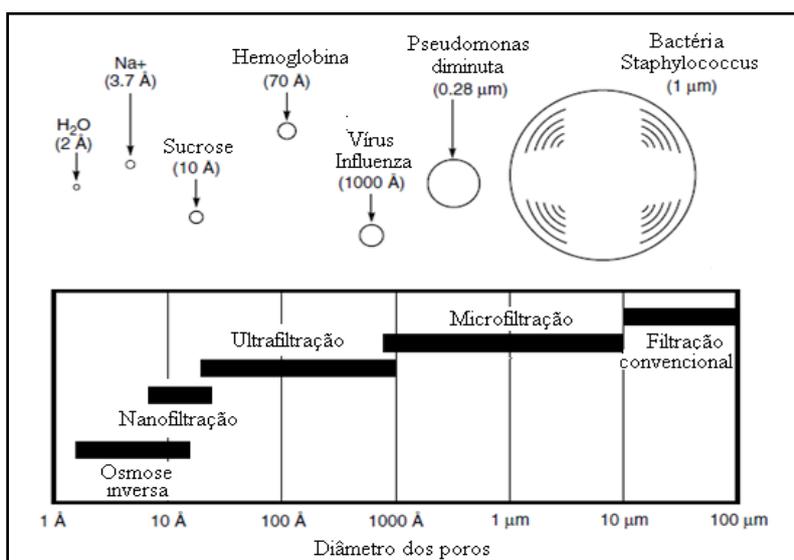


Figura 2.6 – Processos de separação por membranas por diferença de pressão (adaptado de BAKER, 2004 e HABERT *et al.*, 2004).

Os processos de pervaporação, permeação de gases e diálise também são processos com membranas e apresentam como força motriz a diferença de potencial químico, que pode ser relacionada a diferença de concentração dos componentes entre os lados da membrana. Tem-se, ainda, o processo de eletrodialise, no qual a força motriz dominante é relacionada a diferença de potencial elétrico e a diferença de concentração dos íons a serem separados. A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos principais processos de separação por membranas, com detalhes do mecanismo de separação e aplicações de cada um.

Tabela 2.2 – Resumo dos processos de separação por membranas e suas aplicações  
(BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2004).

<b>Processo</b>	<b>Força motriz</b>	<b>Mecanismo de separação</b>	<b>Exemplos de aplicações</b>
Microfiltração	Pressão	Exclusão por tamanho	Esterilização de líquidos e gases, clarificação de bebidas.
Ultrafiltração	Pressão	Exclusão por tamanho	Fracionamento e concentração de proteínas.
Nanofiltração	Pressão	Exclusão por tamanho e difusão	Retenção de sais bivalentes e compostos orgânicos de baixa massa molar.
Osmose inversa	Pressão	Solubilização e difusão	Dessalinização de água, concentração de sucos.
Pervaporação	Concentração	Solubilização e difusão	Desidratação de solventes orgânicos, separação de misturas azeotrópicas, remoção de componentes voláteis.
Permeação de gases	Concentração	Solubilização e difusão	Fracionamento do ar, separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .
Diálise	Concentração	Difusão	Hemodiálise (rim artificial).
Eletrodiálise	Potencial elétrico	Gradiente de potencial elétrico	Concentração de soluções salinas.

### 2.2.3 Osmose inversa e pervaporação

Os processos de osmose inversa e pervaporação se utilizam de membranas densas e a força motriz é baseada na diferença de potencial químico. No caso da osmose inversa, a diferença de pressão e de concentração influenciam diretamente na força motriz para a permeação. Entretanto, no processo de pervaporação, a influência

predominante é a diferença de concentração (HABERT *et al.*, 2004; BAKER, 2004; BRIÃO *et al.*, 2014).

A Figura 2.7 ilustra o fenômeno osmótico e a inversão do fluxo de água através de uma membrana que separa as fases concentrada e diluída. Aplicando-se uma pressão superior à pressão osmótica do sistema, o fluxo de água irá se inverter, produzindo-se, assim, água pura, e a este processo se denomina osmose inversa (BAKER, 2004).

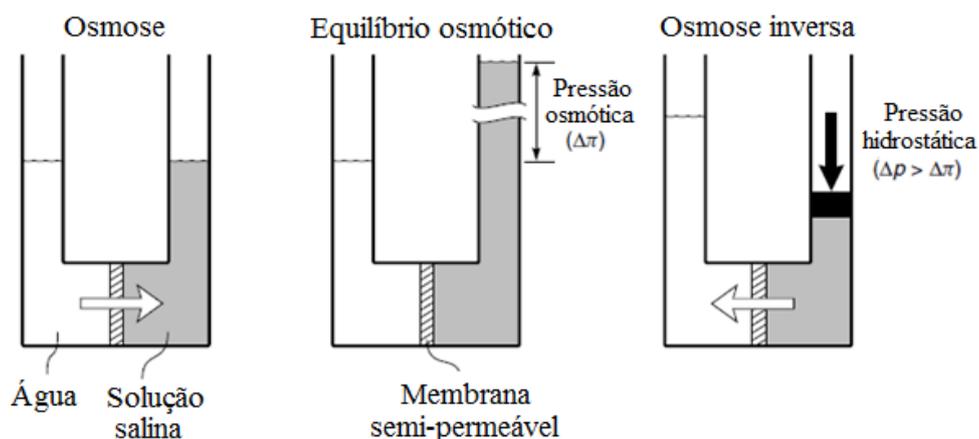


Figura 2.7 – Esquemática do fenômeno osmótico (BAKER, 2004).

As membranas de osmose inversa conseguem reter moléculas de baixa massa molar, inclusive sais monovalentes. O processo é muito aplicado na dessalinização de água do mar e águas subterrâneas salobras, tratamento de águas residuais, concentração de sucos, etc.

Membranas de poli(amida) e acetato de celulose são os materiais mais largamente empregados nos processos de osmose inversa para dessalinização de água (LONSDALE *et al.*, 1965; JUNG *et al.*, 2013; HOEK *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2013). As membranas de poli(amida) são preparadas via polimerização interfacial, no qual dois monômeros, por exemplo metafenileno diamina (MDP) e cloreto de trimesoíla (TMC), reagem e formam uma película fina sobre uma membrana porosa, que serve como suporte mecânico. As membranas de acetato de celulose são altamente hidrofílicas e são preparadas em um única etapa, pelo processo de inversão de fases, porém são suscetíveis ao ataque de microrganismos e são sensíveis a variações de pH e temperatura (LI *et al.*, 2013).

No processo de pervaporação, conforme esquematizado na Figura 2.8, a alimentação também ocorre em fase líquida, a qual entra em contato com a superfície de uma membrana densa. Entretanto, neste processo o permeado é removido em forma de vapor do outro lado da membrana, devido a redução da pressão parcial dos permeantes. É o único processo com membranas em que ocorre mudança de fase dos componentes (HABERT *et al.*, 2004; KARIDURAGANAVAR *et al.*, 2015).

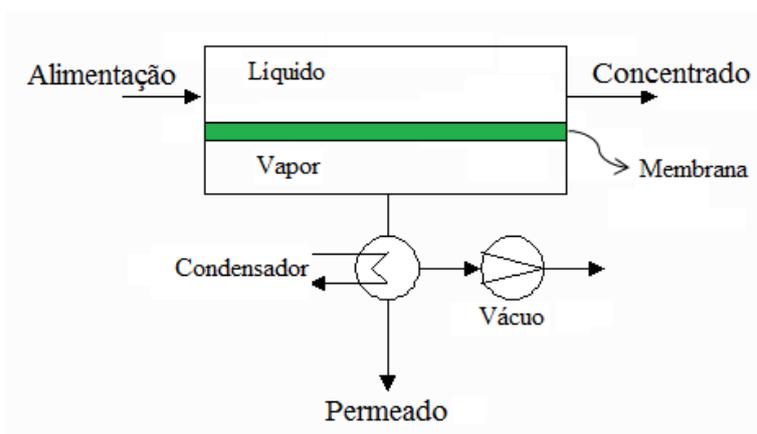


Figura 2.8 – Esquematização do processo de pervaporação.

A força motriz deste processo é a diferença de pressão de vapor devido à diferença de concentração dos componentes do lado da alimentação e do permeado (BAKER, 2004). É indicado para desidratação de solventes orgânicos, separação de misturas azeotrópicas e de misturas orgânicas. O processo também pode ser usado para caracterização da permeabilidade à água de membranas densas.

#### 2.2.4 Módulos de permeação

Os equipamentos de permeação são projetados em módulos que podem conter as membranas em duas geometrias: planas ou cilíndricas. As membranas planas podem ser agrupadas em módulos de placa-e-quadro ou em módulos espirais (Figura 2.9). No primeiro caso, as membranas são dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. Esta geometria confere boas condições de escoamento e facilidade de manutenção, porém apresenta baixa área de permeação por volume de equipamento e custo de fabricação elevado. As membranas planas dispostas em módulos espirais são enroladas, juntamente com espaçadores e coletores, apresentando

uma elevada área de permeação por volume e um menor custo de fabricação. Em contrapartida, as condições de escoamento são inferiores às de placa-e-quadro (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2004).

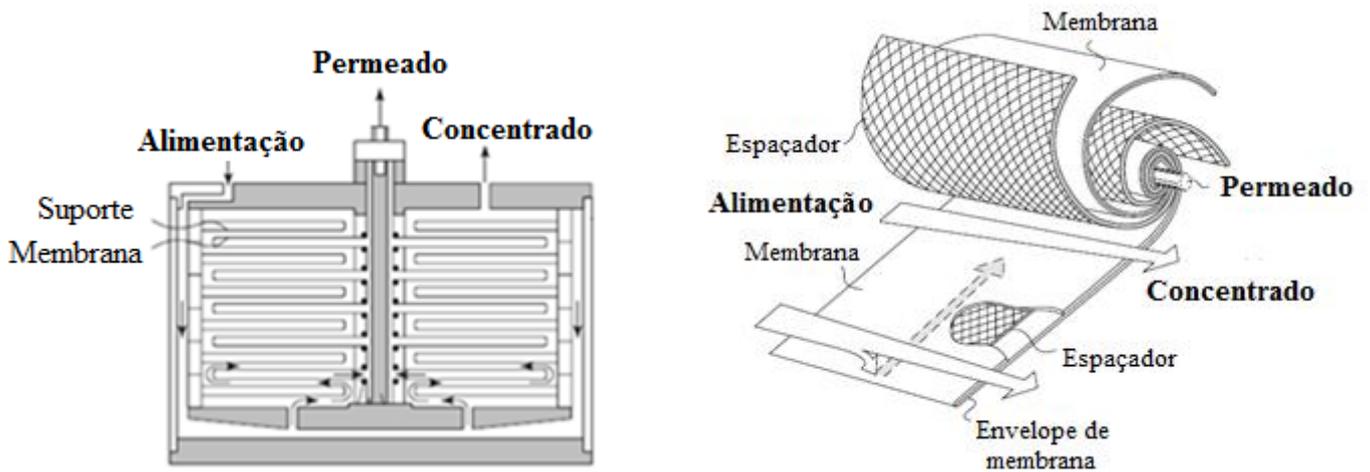


Figura 2.9 – Módulo de placa-e-quadro (esquerda) e espiral (direita) (BAKER, 2004).

As membranas cilíndricas são geralmente dispostas em módulos cilíndricos, e a variação entre os módulos é definida pelo diâmetro das membranas cilíndricas. Os módulos do tipo tubulares comportam as membranas de diâmetro maiores, diminuindo assim a área de permeação por volume de módulo, porém apresentam boas condições hidrodinâmicas. Os módulos do tipo fibra oca apresentam um número muito maior de membranas por unidade de volume devido ao menor diâmetro das mesmas, aumentando assim a área de permeação, porém, prejudicando as condições de escoamento (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2004). A Figura 2.10 apresenta um esquema dos módulos de membranas cilíndricas.

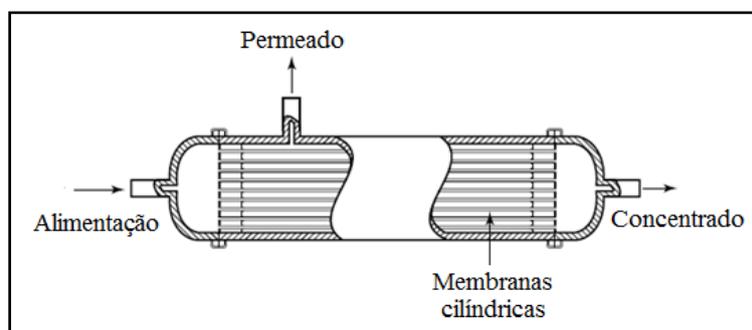


Figura 2.10 – Módulo de permeação de membranas cilíndricas (BAKER, 2004).

### 2.2.5 Polarização de concentração e incrustações

Uma das maiores limitações na aplicação dos processos de separação por membranas encontra-se no acúmulo de material na superfície das membranas, que pode causar incrustações e diminuir intensamente o fluxo permeado (LIN *et al.*, 2010).

A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todos os processos de separação por membranas, cuja seletividade origina um aumento de concentração do componente retido próximo à superfície da membrana (Figura 2.11) (LIN *et al.*, 2010; CHEW *et al.*, 2015). Este fenômeno aumenta a possibilidade de precipitação dos solutos sobre a superfície da membrana, formando uma “torta”, que diminui a qualidade do permeado e o fluxo de permeação. A polarização de concentração também leva ao aumento da pressão osmótica próximo a superfície da membrana nos processos de osmose inversa e nanofiltração (LIN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2013; MALAEB e AYOUB, 2011).

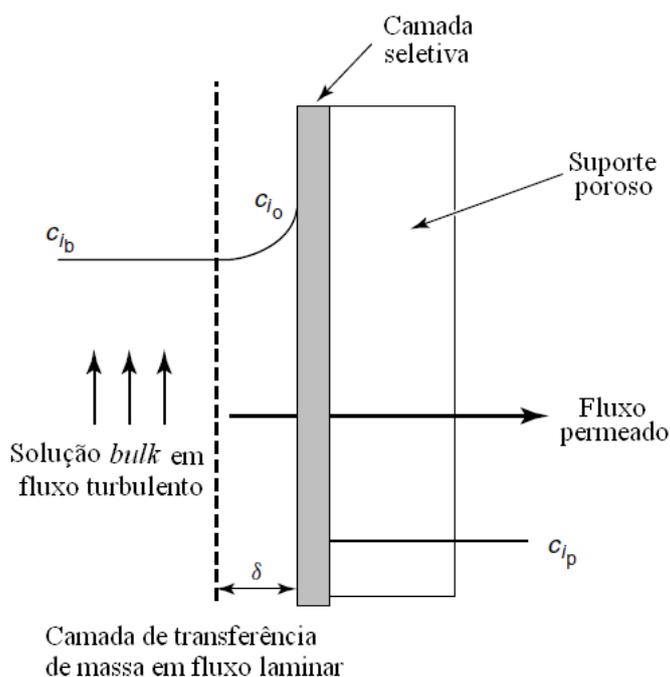


Figura 2.11 – Polarização de concentração em membranas (adaptado de Baker, 2004).

O aumento da concentração de solutos, principalmente sais, pode ultrapassar o limite de solubilidade destes, fazendo com que os mesmos formem cristais já na fase *bulk* do sistema, os quais se depositam sobre a membrana, causando incrustações, geralmente mais difíceis de serem removidas. A polarização de concentração antecede a formação de incrustações, porém não é considerada incrustação pois o fenômeno

desaparece quando o processo de permeação é interrompido, o que não ocorre com a incrustação. A incrustação pode ser orgânica, pela presença de compostos orgânicos que se acumulam na superfície da membrana, ou inorgânica, pela precipitação de sais devido ao aumento de concentração na polarização de concentração.  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{BaSO}_4$  estão entre os principais sais responsáveis pela incrustação inorgânica (LIN *et al.*, 2010).

Para diminuir os efeitos da polarização de concentração, deve-se melhorar as condições hidrodinâmicas do sistema, através do aumento da velocidade da corrente de alimentação, do borbulhamento de gases para aumentar a agitação ou do aumento da temperatura da solução. Já o aumento da pressão ou do fluxo permeado tende a aumentar a polarização de concentração (LIN *et al.*, 2010; MALAEB e AYOUB, 2011).

## **2.3 Nanotecnologia aplicada a membranas**

### *2.3.1 Definição de nanoestruturas*

Materiais nanométricos são aqueles que possuem uma elevada relação área/volume e apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (MIHINDUKULASURIYA e LIM, 2014). Estes materiais vêm se destacando nas linhas de pesquisa devido à comprovação de propriedades diferenciadas e possibilidade de novas aplicações de materiais já exaustivamente estudados.

A área de catálise heterogênea, por exemplo, faz uso desta tecnologia para o desenvolvimento de catalisadores com atividade mais expressiva e para conseguir uma elevada área de superfície dos materiais, facilitando a transferência de massa e, portanto, o processo de reação. A engenharia de materiais busca focar nas nanoestruturas para desenvolver produtos com novas características que se adaptem às exigências do mercado e da indústria. Há campos de atuação da nanotecnologia também na medicina, farmácia, eletrônica, elétrica, civil, química, ou seja, em praticamente todas as áreas que buscam o desenvolvimento de novas tecnologias (HAIDER *et al.*, 2012; ZAITSEV e SOLOVYEVA, 2015; HUSSEIN, 2015).

Recentemente, a aplicação de nanoestruturas nos processos de separação por membranas vem sendo estudada e também se apresenta como um componente promissor na otimização destes processos. As nanoestruturas podem ser introduzidas

nas membranas poliméricas para alterar características físico-químicas do material, e estas membranas passam a ser denominadas membranas de matriz mista ou de transporte facilitado (JUNG *et al.*, 2013). Nas membranas de matriz mista, as partículas alteram a permeabilidade por alteração nas propriedades físico-químicas da membrana, enquanto no transporte facilitado podem ocorrer reações específicas que acelerem a passagem dos permeantes.

### 2.3.2 Membranas de matriz mista

Avanços no desenvolvimento de materiais dão origem a uma nova geração de membranas com maiores permeabilidades, capazes de reduzir os custos de capital de investimento e os custos de operação (CHEW *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2013; BUONOMENNA, 2013). As membranas de matriz mista se encaixam nesta descrição, pois estas combinam as propriedades de diferentes materiais em uma única membrana, podendo aumentar significativamente a eficiência destas nos processos de separação.

As membranas de matriz mista são membranas onde, geralmente, polímeros servem de “hospedeiros” para materiais inorgânicos, comumente nanoestruturados, que formam uma fase dispersa (JUNG *et al.*, 2013). Estes materiais podem ser porosos ou não, com variadas morfologias, a fim de proporcionar a alteração desejada nas propriedades da membrana. A Figura 2.12 mostra um esquema deste tipo de membranas.

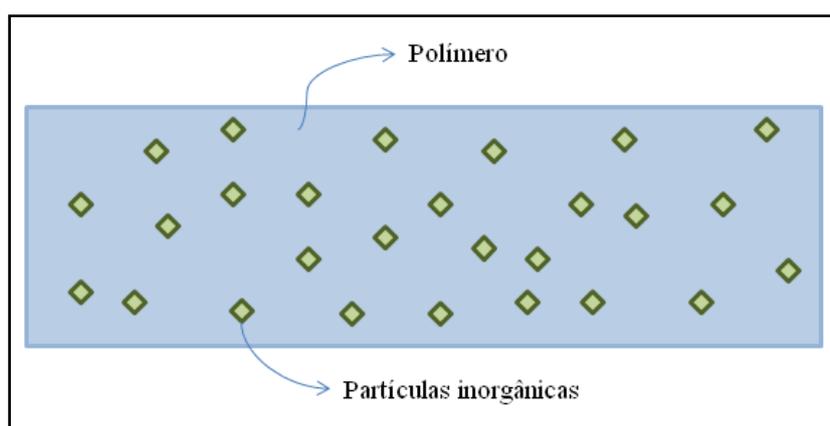


Figura 2.12 – Esquema de membranas de matriz mista.

As membranas de matriz mista podem combinar a alta seletividade e permeabilidade dos materiais incorporados, com a processabilidade, resistência

mecânica e baixo custo dos polímeros (HASSANAJILI *et al.*, 2013). As vantagens e desvantagens de cada material, orgânico e inorgânico, são combinadas nas membranas de matriz mista, apresentando geralmente resultados promissores (SOUZA e QUADRI, 2013).

As membranas poliméricas costumam ter uma boa processabilidade, adaptando-se facilmente aos diversos módulos de permeação, aliado a um baixo custo de produção. Como desvantagem, as membranas poliméricas podem apresentar o efeito de *trade-off*, ou seja, consegue-se um aumento de permeabilidade porém perde-se a seletividade ou rejeição. Membranas inorgânicas apresentam um bom desempenho em ambientes severos, resistindo melhor a elevadas temperaturas e pressões e a solventes orgânicos, e são altamente seletivas, porém costumam ter elevado custo e dificuldade de processamento (HASSANAJILI *et al.*, 2013; SOUZA e QUADRI, 2013).

As membranas de matriz mista, portanto, possibilitam melhores propriedades mecânicas e melhor estabilidade química, acrescida de funcionalidade superficial das mesmas, como por exemplo, redução de incrustações, de degradação ou ainda aumento da seletividade (HOEK *et al.*, 2014).

As partículas que possuem canais intrínsecos são responsáveis por diminuir a resistência da membrana à difusão do soluto, agindo como canais preferenciais que aumentam o fluxo de permeantes. Quando os canais possuem poros de tamanho ideal, as partículas podem agir ainda como peneiras moleculares, tornando-se seletivas por exclusão devido ao tamanho de soluto.

No desenvolvimento de membranas de matriz mista com morfologia ideal, busca-se sempre uma boa interação entre partículas e polímero, sem que haja a formação de macrovazios interfaciais, e espera-se que haja uma suspensão completa das partículas, sem formação de aglomerados.

Deve-se destacar o fato de que nenhuma membrana de matriz mista foi aplicada comercialmente com sucesso para dessalinização de água até o momento. Os principais desafios se concentram no custo-benefício da produção destas membranas (CHEW *et al.*, 2015).

### 2.3.3 Principais partículas estudadas

As partículas inorgânicas podem estar presentes ao longo de toda seção transversal das membranas densas integrais isotrópicas ou anisotrópicas, ou apenas na

camada seletiva das membranas anisotrópicas compostas (HOEK *et al.*, 2014). Dentre as partículas mais estudadas estão: sílica, óxido de titânio, nanotubos de carbono, zeólitas e alumina.

➤ Zeólitas

Estas partículas são alumino-silicatos com estrutura porosa bem definida, contendo canais e cavidades. Variações nas dimensões dos poros, nas estruturas das zeólitas e na composição química fazem delas materiais interessantes para as mais diversas aplicações (TEKIN *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015; LUZ, 1995). As estruturas mais comuns são apresentadas na Figura 2.13.

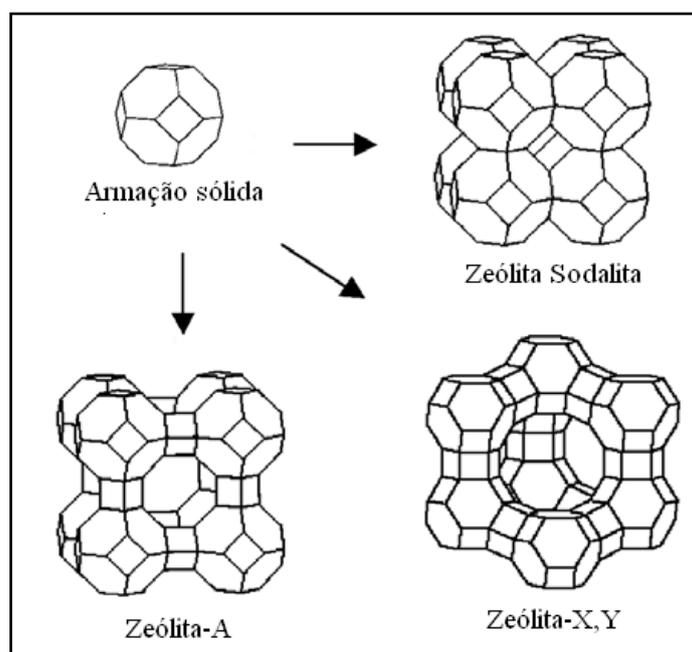


Figura 2.13 – Tipos comuns de zeólitas (KOWALAK e JANKOWSKA, 2005).

As zeólitas do tipo A são geralmente sintetizadas na forma sódica, possuem um arranjo estrutural cúbico com uma relação Si/Al igual a 1 e uma abertura de poro de 0,42 nm. Já as zeólitas do tipo X e Y, também chamadas de zeólitas faujasita, apresentam estrutura hexagonal, com abertura de poro de 0,74 nm e suas diferenças residem na relação Si/Al, sendo 1 e 2,5 para X e Y, respectivamente (LUZ, 1995).

As zeólitas têm sido largamente empregadas em aplicações industriais, principalmente nas áreas de catálise, como trocadores iônicos, peneiras moleculares e

adsorventes (TEKIN *et al.*, 2015; KARIDURAGANAVAR *et al.*, 2015). O potencial de aplicação de membranas com dispersão de zeólitas também vem sendo estudado para aplicação em dessalinização de água (HOEK *et al.*, 2007; HOEK *et al.*, 2013; AROUJALIAN *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2013; KARIDURAGANAVAR *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015). Estes estudos mostram que a incorporação das zeólitas em membranas para dessalinização de água pode aumentar a seletividade e a permeabilidade dos processos, além de melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica e química, aumentando, assim, a resistência das membranas em condições de operação mais severas.

➤ Nanotubos de carbono

Estudos recentes de incorporação de nanotubos de carbono em membranas de osmose inversa mostraram uma potencial aplicação destas partículas para melhoria dos processos de dessalinização de água. Características destas partículas, como superfícies internas dos canais atômica e lisas que conferem baixa resistência à passagem de água, devido a sua natureza hidrofóbica, fazem com que os nanotubos de carbono aumentem significativamente o fluxo de água através das membranas (JUNG *et al.*, 2013; CHEW *et al.*, 2015). A Figura 2.14 esquematiza a permeação através de nanotubos de diferentes diâmetros.

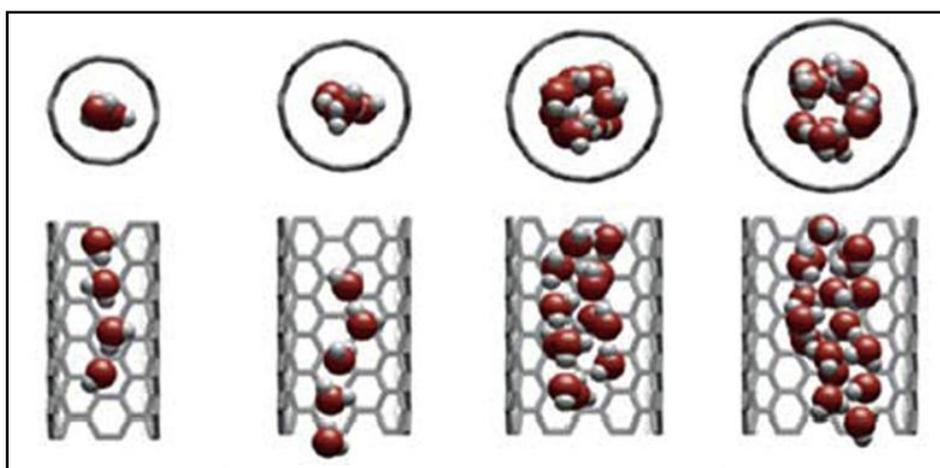


Figura 2.14 – Esquematização de permeação de água através de nanotubos de carbono (KIM *et al.*, 2013).

Com diâmetros de poros em escala atômica, os nanotubos podem ser seletivos por tamanho de permeantes, possibilitando que apenas moléculas de tamanho menor atravessem os nanotubos. O custo destas partículas passou a diminuir na última década e já permite aplicações industriais desta tecnologia. A funcionalização dos nanotubos também passou a ser objeto de estudo dos pesquisadores para aumentar a dispersão deste material nas membranas poliméricas e melhorar a afinidade entre os materiais da fase dispersa com a matriz (DUMEE *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014).

Estudos de simulações de nanotubos de carbono alinhados em membranas poliméricas mostram a possibilidade de aumento do fluxo de água em ordens de magnitude (ZHANG *et al.*, 2014; CHEW *et al.*, 2015). Os principais desafios experimentais destas membranas se encontram na dificuldade de alinhamento dos nanotubos na matriz polimérica e na possibilidade de liberação destas partículas nas correntes de permeado, que podem ser prejudiciais à saúde (CHEW *et al.*, 2015).

#### ➤ Sílica

As partículas que não possuem canais intrínsecos para a passagem dos permeantes também podem ser adicionadas às membranas, pois podem alterar as propriedades físico-químicas das membranas, reorganizar as cadeias poliméricas e criar espaços vazios para diminuir a resistência à passagem de água (HASSANAJILI *et al.*, 2013). Vários estudos mostram que a sílica, quando adicionada à uma matriz polimérica, pode aumentar a hidrofiliabilidade da membrana, fazendo com que aumente o fluxo permeado em sistemas de dessalinização por osmose inversa (KIM *et al.*, 2013; ZHU, 2013; RAHIMPOUR *et al.*, 2014). A Figura 2.15 mostra o efeito da adição de partículas de sílica numa membrana de poliuretano.

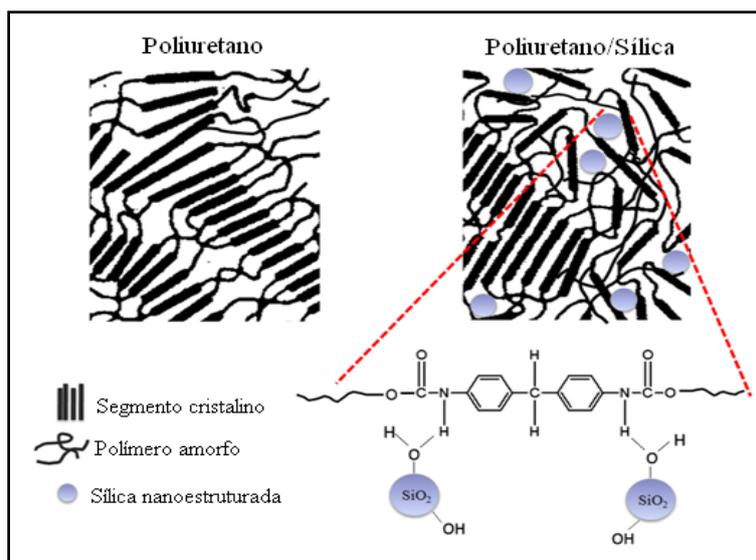


Figura 2.15 – Matriz mista de poliuretano com sílica como fase dispersa (HASSANAJILI *et al.*, 2013).

A forma das partículas de sílica é geralmente esférica, o que facilita a sua dispersão no polímero, podendo ser porosa ou não (ZHU *et al.*, 2013). Além disso, a sílica apresenta uma elevada energia de superfície, pode ser facilmente sintetizada em escala nanométrica, possui resistência térmica elevada e inércia química (RAHIMPOUR *et al.*, 2014).

## 2.4 Mecanismos de transporte em membranas

Basicamente, dois tipos de mecanismos são considerados para descrever o transporte de massa de permeantes através de membranas: escoamento em poros e sorção-difusão.

O mecanismo envolvido no escoamento em poros é específico para membranas porosas e admite uma separação por tamanho de permeantes, resistências à fricção nas paredes dos poros e, ainda, a atuação de cargas elétricas. Já o mecanismo de sorção-difusão descreve o comportamento das membranas densas, admitindo que a separação dos componentes ocorre devido a uma diferença quantitativa de solubilização dos componentes na matriz da membrana e pela diferença na difusividade de cada permeante (SOUZA e QUADRI, 2013; HOEK *et al.*, 2014; BAKER, 2004). A Figura 2.16 apresenta a esquematização destes dois mecanismos.

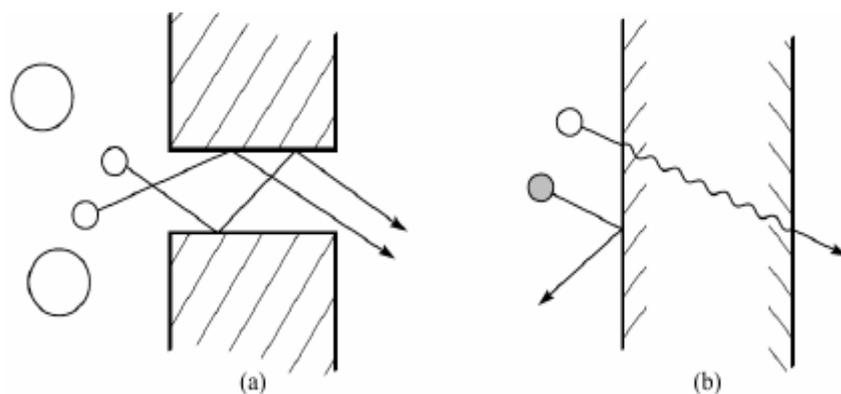


Figura 2.16 – Esquematização dos mecanismos de escoamento em poros (a) e sorção-difusão (b) (BAKER, 2004).

O mecanismo de sorção-difusão é extensamente usado para descrever o comportamento de membranas densas em osmose inversa, permeação de gases e pervaporação (BAKER, 2004). As principais limitações deste modelo estão relacionadas a imperfeições na camada seletiva das membranas, a presença de poros e as interações soluto-solvente-membrana, que não são levadas em consideração (HOEK *et al.*, 2014).

LONSDALE *et al.* (1965) propuseram o modelo de sorção-difusão em membranas densas baseado em quatro suposições: (1) a membrana possui morfologia uniforme e homogênea, (2) o soluto e o solvente solubilizam na membrana e difundem-se em função do respectivo gradiente de concentração, (3) o soluto e o solvente difundem através da membrana de forma independente, cada um devido ao seu próprio potencial químico e (4) os gradientes químicos são resultado dos gradientes de concentração (atividade) e pressão através da membrana.

A diferença de potencial químico é expressa pela Equação 2.1, onde  $\alpha_i$  é a atividade do componente,  $V_i$  o volume molar e  $\Delta p$  a diferença de pressão através da membrana.

$$\Delta\mu_i = RT \cdot \ln\Delta\alpha_i + V_i\Delta p \quad (2.1)$$

O modelo de sorção-difusão baseia-se em um mecanismo de três etapas: (1) partição de soluto sobre a membrana no lado da alimentação, (2) difusão dos solutos

através da espessura da membrana e (3) partição do soluto na corrente de permeado. A maioria dos estudos de transporte do soluto baseia-se na etapa de difusão como sendo a limitante do processo (HOEK *et al.*, 2014).

Segundo alguns autores (HOEK *et al.*, 2014; BAKER, 2004; SOUZA e QUADRI, 2013), o mecanismo se baseia em algumas hipóteses. A primeira hipótese é a de que os fluidos estão em equilíbrio com o material da membrana em ambas as interfaces. Com isso, o potencial químico ( $\mu$ ) é contínuo da alimentação ao permeado. Implícito à isso, a velocidade relativa a sorção (solubilização) e dessorção são muito maiores do que a velocidade de difusão dos componentes através da membrana. A segunda hipótese admite que a pressão através da membrana é constante em seu valor mais alto, conseqüentemente, o modelo de sorção-difusão é expresso apenas por um gradiente de concentração ou atividade ( $\alpha$ ). A Figura 2.17 apresenta as hipóteses do modelo.

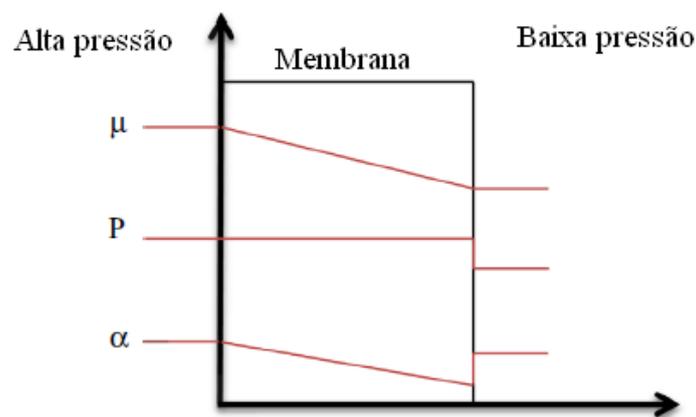


Figura 2.17 – Hipóteses do modelo de sorção-difusão (HOEK *et al.*, 2014).

Existem dois parâmetros para caracterizar o comportamento de membranas: fluxo e rejeição. A força motriz para o transporte da água é afetada principalmente pela diferença de pressão e, segundo HOEK *et al.* (2014), o fluxo de água ( $J_w$ ) é derivado da partição entre a fase líquida e a membrana, e da primeira lei de difusão de Fick, como segue:

$$J_w = A(\Delta p - \Delta \pi) = \frac{K_w D_w}{\Delta x} \frac{V_w}{RT} (\Delta p - \Delta \pi) \quad (2.2)$$

Onde  $\Delta\pi$  é a diferença de pressão osmótica através da membrana,  $D_w$  é o coeficiente de difusão da água na membrana,  $K_w$  é o coeficiente de partição membrana-água ( $[\text{kg}_{\text{água}}/\text{m}^3_{\text{membrana}}]/[\text{kg}_{\text{água}}/\text{m}^3_{\text{solução}}]$ ),  $\Delta x$  é a espessura da membrana e  $V_w$  o volume molar de água. O termo  $A$  é definido como a constante de permeabilidade da membrana, sendo dependente das propriedades da membrana e da temperatura.

A pressão osmótica pode ser estimada pela da Equação de Van't Hoff (Equação 2.3), que descreve bem o comportamento de soluções com componentes orgânicos, que não se dissociam.

$$\pi_i = M_i RT \quad (2.3)$$

Onde  $M_i$  é a concentração molar do soluto. Porém, para sais, ácidos e bases, utiliza-se uma constante  $\beta$  que leva em consideração o grau de dissociação das moléculas, e a equação passa a ser:

$$\pi_i = \beta \cdot M_i RT \quad (2.4)$$

Para o NaCl, por exemplo, o fator  $\beta$  é igual a 2 devido à dissociação de 1 mol de NaCl formar 2 mols (1 mol de  $\text{Na}^+$  + 1 mol de  $\text{Cl}^-$ ).

Para o fluxo de soluto ( $J_s$ ), admite-se que o gradiente de potencial químico referente à pressão pode ser desconsiderado (HOEK *et al.*, 2014). Portanto, o fluxo de soluto é derivado da lei de Fick, com a suposição de que a força motriz é predominantemente relacionada a diferença de concentração. Portanto,

$$J_s = J_w C_p = B(C_m - C_p) = \frac{K_s D_s}{\Delta x} (C_m - C_p) \quad (2.5)$$

Onde  $D_s$  é o coeficiente de difusão do soluto na membrana,  $K_s$  é o coeficiente de partição do soluto-membrana,  $C_p$  e  $C_m$  são as concentrações de soluto próximas a superfície da membrana, na alimentação e no permeado, respectivamente (HOEK *et al.*, 2014).

Como alternativa aos modelos de sorção-difusão e escoamento em poros, os modelos de Kedem–Katchalsky e Spiegler–Kedem empregam argumentos da termodinâmica irreversível para obter as equações de transporte de soluto e solvente,

considerando a membrana como uma “caixa-preta” respectivamente (HOEK *et al.*, 2014). O grau de complexidade do transporte em membranas de matriz mista é mais elevado, visto que envolve o transporte de soluto através de múltiplas fases, contendo diferentes características, de natureza química e física distintas, em uma única membrana.

## **2.5 Modelos de transporte em membranas de matriz mista**

Os modelos de Maxwell, Bruggeman, Pal, Lewis–Nielsen, e outros, procuraram obter uma equação que descrevesse o comportamento das membranas em ambas as fases, matriz e dispersa, levando em consideração a concentração de material disperso. Basicamente, eles empregam as permeabilidades da fase matriz e da fase dispersa para descrever a permeabilidade efetiva da membrana (NAIR *et al.*, 2013).

O modelo de Bruggeman, similar ao modelo de Maxwell, foi desenvolvido originalmente para descrever a constante dielétrica de materiais compósitos, porém, diferente de Maxwell, ele leva em consideração a distribuição de tamanho de partículas e é aplicável para concentrações mais elevadas de material disperso. Mais tarde, ambos os modelos foram aplicados diretamente a membranas de matriz mista. O modelo de Lewis-Nielsen foi desenvolvido primeiramente para determinação do módulo elástico de materiais compósitos e o modelo de Pal foi criado para descrever a difusividade efetiva de membranas de matriz mista (NAIR *et al.*, 2013; KALIAGUINE e VINH-THANG, 2013). Porém, estes modelos necessitam de métodos numéricos para sua solução, diferentemente do modelo de Maxwell, que tem solução analítica ajustável as condições ideais das membranas de matriz mista.

### *2.5.1 Modelo de Maxwell*

A equação de Maxwell foi desenvolvida originalmente em 1873, visando estimar o comportamento das propriedades dielétricas de materiais compósitos. Como as equações constitutivas que governam este fenômeno são consideradas análogas às de fluxo através de membranas, isto permitiu a aplicação da equação de Maxwell para estimar as propriedades de permeação de membranas de matriz mista, no início da década de 60 (KOROS *et al.*, 2003; KALIAGUINE e VINH-THANG, 2013; HOEK *et al.*, 2014; NAIR *et al.*, 2013; HUSSAIN e KÖNIG, 2012). O modelo de Maxwell em

membranas é estritamente aplicado àquelas que contêm uma dispersão de partículas em baixas concentrações, com fração volumétrica dispersa menor de 0,2, devido às suposições do modelo (KALIAGUINE e VINH-THANG, 2013).

No caso de membranas com partículas esféricas dispersas ao longo da sua seção transversal, a permeabilidade efetiva da membrana de matriz mista pode ser calculada pelo modelo de Maxwell representado pela Equação 2.6.

$$P_{ef} = P_c \left[ \frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (2.6)$$

Onde  $P_{ef}$  é a permeabilidade efetiva da membrana de matriz mista,  $P_d$  e  $P_c$  são as permeabilidades da fase dispersa e contínua, respectivamente, e  $\phi_d$  a fração volumétrica da fase dispersa. A Equação 2.6 pode ser reescrita na forma de permeabilidade relativa, resultando na Equação 2.7, que segue:

$$\frac{P_{ef}}{P_c} = \frac{\frac{P_d}{P_c}(1 + 2\phi_d) + (2 - 2\phi_d)}{\frac{P_d}{P_c}(1 - \phi_d) + (2 + \phi_d)} \quad (2.7)$$

A representação gráfica da Equação 2.7 com a fração volumétrica da fase dispersa em função da permeabilidade relativa indica o efeito da fase dispersa na membrana, conforme mostrado na Figura 2.18. O fluxo permeado aumenta com a adição de partículas que apresentam permeabilidade maior que a matriz. Do mesmo modo, se uma partícula com permeabilidade menor à do polímero for adicionada, o fluxo tende a cair.

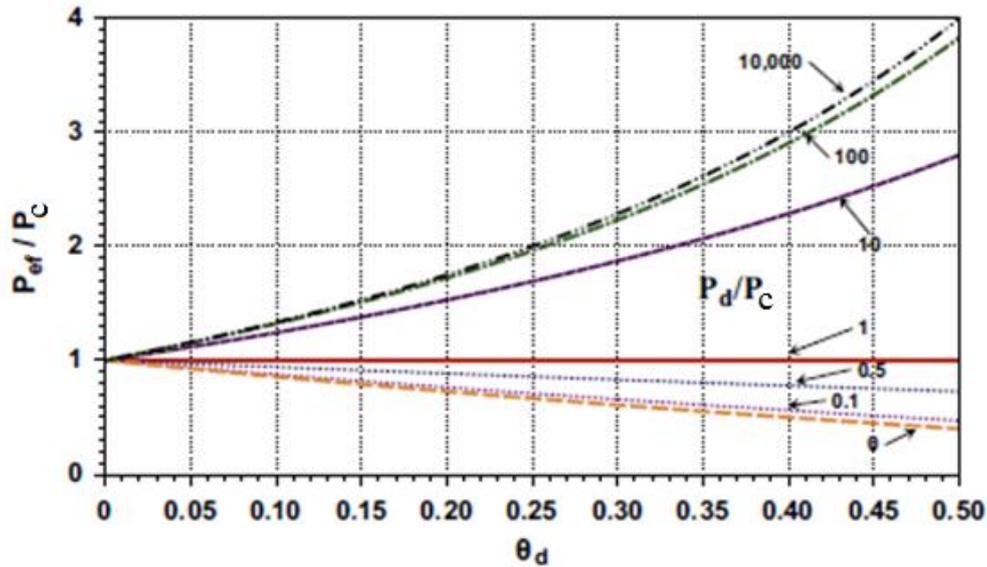


Figura 2.18 – Variação da permeabilidade efetiva com partículas de diferentes permeabilidades (HOEK *et al.*, 2014).

Pode-se observar também que, para permeabilidades muito altas ou muito baixas, a variação passa a ser menos expressiva. Por exemplo, para as razões  $P_d/P_m$  100 ou 10.000, a curva é praticamente a mesma, assim como para 0,1 e 0,0. Com o aumento da concentração da fase dispersa, o fluxo através da partículas intensifica, enquanto que para concentrações mais baixas, o fluxo é preferencialmente ao redor da partícula (HOEK *et al.*, 2014). Portanto, a permeabilidade é mais afetada pela fração volumétrica da fase dispersa, do que pela própria permeabilidade da partícula, em elevadas concentrações.

O modelo de Maxwell consegue descrever adequadamente o transporte em membranas de matriz mista ideais, ou seja, aquelas que possuem uma perfeita dispersão das partículas na matriz polimérica, sem defeitos interfaciais ou aglomerados de partículas, conforme apresentado na Figura 2.19.

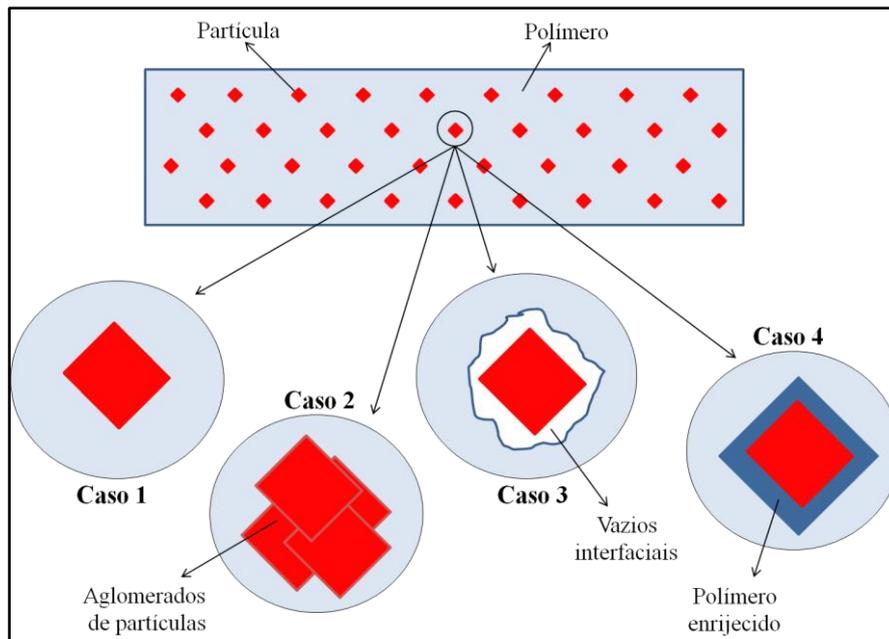


Figura 2.19 – Efeitos inerentes à membranas de matriz mista (adaptado de SOUZA e QUADRI, 2013).

O modelo ideal (Caso 1) admite que não ocorram interações entre partículas dispersas e formação de aglomerados (Caso 2), assim como não leva em consideração a distribuição de tamanho de partículas e a morfologia das mesmas. Além disto, não avalia o efeito da formação de vazios devido à má interação partícula/polímero (Caso 3), nem o bloqueio de poros e o enrijecimento do polímero próximo às partículas (Caso 4) (NAIR *et al.*, 2013; SOUZA e QUADRI, 2013; HUSSAIN e KÖNIG, 2012).

A introdução de parâmetros como a espessura dos vazios interfaciais, assim como sua permeabilidade, seriam essenciais para otimizar o modelo, porém são variáveis difíceis de serem caracterizadas e modeladas (NAIR *et al.*, 2013). Devido as diferenças entre as propriedades químicas do polímero e das partículas e devido a grande tendência de aglomeração de materiais inorgânicos nanoestruturados, a síntese de uma membrana de matriz mista com morfologia ideal também é um grande desafio (SOUZA e QUADRI, 2013).

Com base nesta explanação de conceitos e pesquisa de desafios e oportunidades da área de membranas de matriz mista, buscou-se, neste trabalho, desenvolver o assunto em etapas experimentais e teóricas, visando a síntese de membranas com alto desempenho em sistemas de dessalinização de água, que é um desafio sócio-econômico da atualidade.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material

Para o preparo das membranas foi utilizado o polímero Acetato de Celulose, cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.1, fornecido pela Sigma-Aldrich, com massa molar média numérica de aproximadamente 50.000 Da e grau de acetilação de 39,7% (m/m). Este polímero foi escolhido por ter grande afinidade com a água e ser largamente empregado em membranas de osmose inversa comerciais. É um material termoplástico, com boa resistência ao impacto e transparência. Tem uma temperatura de transição vítrea variada (entre 114 e 160 °C) e uma temperatura de fusão entre 235 e 300 °C, dependendo do grau de acetilação e de cristalinidade (MANO e MENDES, 1999). Para solvente deste polímero utilizou-se Acetona da Vetec.

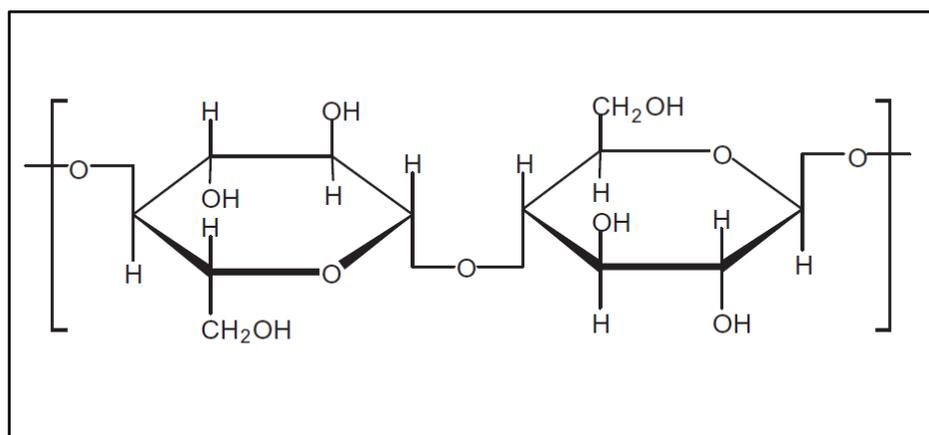


Figura 3.1 – Estrutura química do acetato de celulose (PARK *et al.*, 2011).

Para a síntese das membranas de matriz mista utilizou-se três tipos de partículas inorgânicas: zeólitas, carbono expandido e nanotubos de titanato.

As zeólitas foram fornecidas pelo Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE. Estas zeólitas são do tipo Faujasita, de nome comercial NaY, cuja composição química em massa é SiO<sub>2</sub> 65,9 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 % e Na<sub>2</sub>O 13,1 %, com superfície específica de 570 m<sup>2</sup>/g e abertura de poros de 7,4 Å.

O carbono expandido utilizado possui uma superfície específica de 319 m<sup>2</sup>/g, e os nanotubos de titanato, fornecidos pelo Grupo Interdisciplinar de Fenômenos de

Interface (GRIFIT) da COPPE, apresentam um diâmetro externo de aproximadamente 50 nm e uma superfície específica de 109 m<sup>2</sup>/g.

## **3.2 Caracterização das partículas**

### *3.2.1 Distribuição de tamanho de partículas*

Utilizou-se o equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano-ZS, para avaliar a distribuição do tamanho das partículas em suspensão no solvente. O equipamento utiliza medidas de espalhamento de luz dinâmica para medir o tamanho de partículas na faixa de 0,001 - 6 µm.

A suspensão das partículas no solvente foi feita com agitação por ultrassom durante 1 hora, na potência de 100 W e frequência de 19 kHz, mesmo tempo e potência utilizados no preparo da suspensão para síntese das membranas.

### *3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura*

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com o equipamento da marca ZEISS, modelo EVO MA10, para caracterização morfológica das partículas. As amostras destinadas a esta análise foram fixadas sobre suportes metálicos com auxílio de fita dupla-face. Os suportes com as amostras foram submetidos a um pré-tratamento de metalização com ouro em um metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device.

### *3.2.3 Densidade*

Mediu-se a densidade das partículas com o auxílio de um picnômetro. Uma massa conhecida do sólido a ser analisado foi introduzida no picnômetro e pesou-se o conjunto ( $m_{pic} + m_s$ ). Completou-se o recipiente com água e determinou-se a massa de água adicionada ( $m'_{H_2O}$ ) diminuindo-se  $m_{pic}$  e  $m_s$ . O volume de água adicionado ( $V'_{H_2O}$ ) pode então ser calculado dividindo-se a massa pela densidade da água. O volume das partículas ( $V_s$ ) é obtido pela diferença do volume do picnômetro com o volume de água adicionado ( $V'_{H_2O}$ ). A densidade do sólido é então calculado pela Equação 3.1.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (3.1)$$

Onde  $\rho_s$  é a densidade da partícula expressa em g/cm<sup>3</sup>.

### 3.3 Síntese das membranas por evaporação total do solvente

Para o preparo das membranas utilizou-se o método de evaporação total do solvente. Solubilizou-se acetato de celulose em acetona na proporção de 10 % em massa de polímero, caracterizando a Solução 1. Manteve-se esta solução polimérica sob agitação magnética por 24 horas para total solubilização do polímero. A solução foi, então, espalhada sobre uma placa de vidro com o auxílio de uma faca de espalhamento com controle de espessura, conforme Figura 3.2. Após espalhada, a solução foi tampada com um *pirex* com o objetivo de tornar o ambiente próximo à superfície da membrana mais concentrado com acetona, fazendo com que a evaporação ocorra de forma mais lenta e, assim, evitando o surgimento de falhas e imperfeições na sua morfologia. Esta etapa ocorreu à temperatura ambiente por 4 horas.

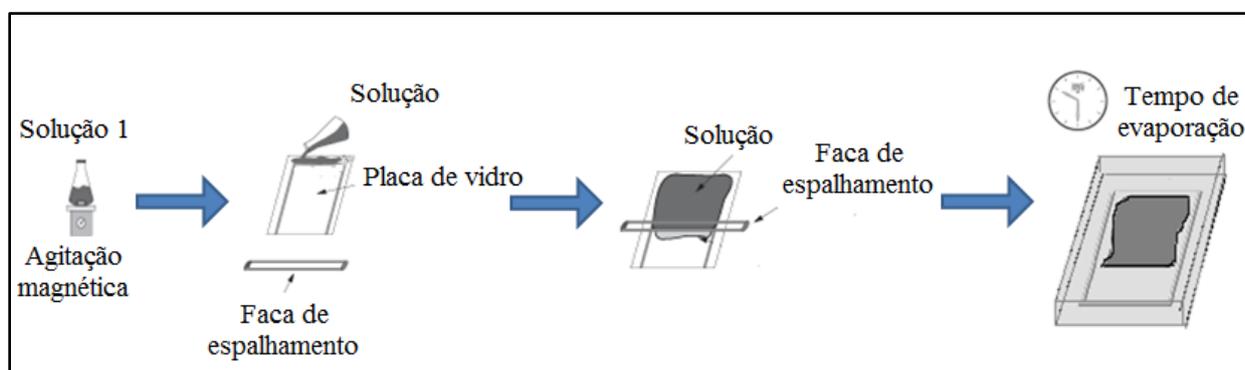


Figura 3.2 – Síntese da membrana de acetato de celulose por evaporação total do solvente (adaptado de Carvalho *et al.*, 2001).

Para a síntese das membranas de matriz mista, dividiu-se o total de solvente, utilizado para cada membrana, em duas partes de igual volume, sendo uma destas partes para o preparo da Solução 1 e a outra parte para a suspensão das partículas inorgânicas, chamada de Solução 2. Adicionou-se no solvente as diferentes partículas em diferentes percentuais com relação à massa de polímero, indicados na Tabela 3.1, e levou-se a

ultrassom, também durante uma hora na potência 100 W e frequência de 19 kHz, para criar uma suspensão e quebrar os aglomerados de partículas. A suspensão foi mantida em banho de gelo durante a etapa do ultrassom para evitar o aquecimento da solução e consequente perda de solvente. Misturou-se esta suspensão (Solução 2) na solução polimérica (Solução 1) e levou-se a mesma novamente ao ultrassom, também com banho de gelo, pelo mesmo tempo, para garantir uma boa dispersão das partículas na solução polimérica, formando assim a Solução 3.

Tabela 3.1 – Percentuais de partículas adicionadas às membranas de matriz mista.

	Percentual de partículas em massa de polímero									
	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
Carbono expandido	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-
Nanotubos de titanato	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-
Zeólitas NaY	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓

\* (✓) membrana sintetizada e (-) não sintetizada.

Com a solução 3 repetiu-se, então, o procedimento de espalhamento. A Figura 3.3 apresenta o esquema de síntese descrito. Fez-se triplicata no preparo da membrana de 20 % de zeólitas para mensurar o erro experimental.

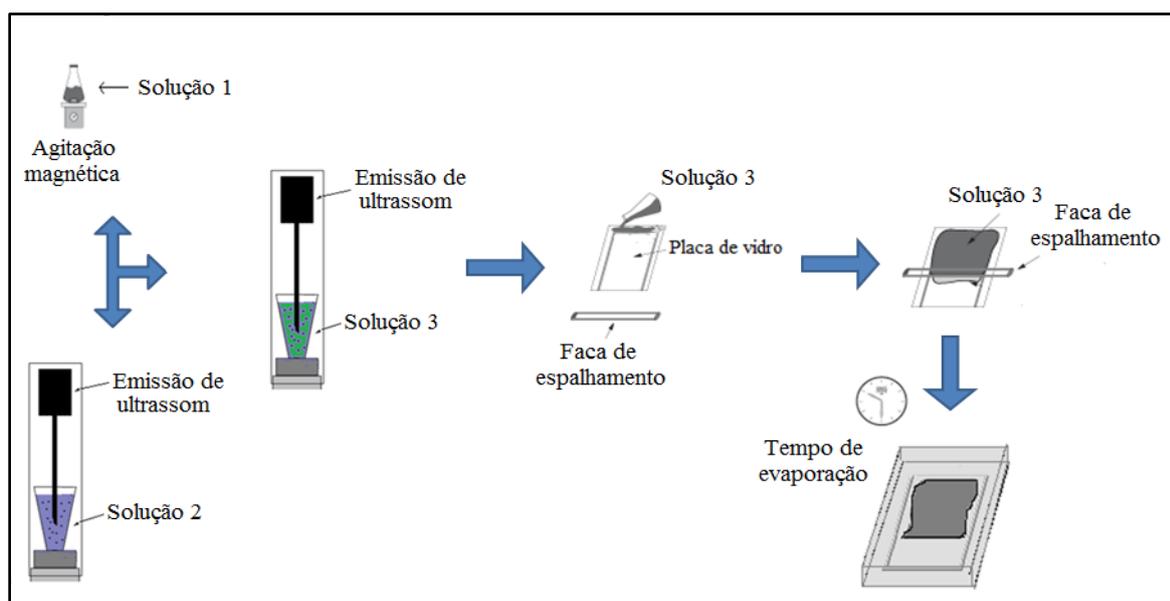


Figura 3.3 – Esquemática do processo de síntese das membranas de matriz mista (adaptado de Carvalho *et al.*, 2001).

As membranas formadas, após o término da evaporação do solvente, foram removidas da placa de vidro e armazenadas em envelopes de papel para posterior uso nos processos de caracterizações e testes de desempenho em osmose inversa.

Optou-se pelas membranas isotrópicas densas devido a vantagem de conseguir-se quantificar exatamente o teor das estruturas inorgânicas na matriz polimérica, bem como uma espessura de membrana bem definida. As membranas anisotrópicas possuem uma variação de propriedades ao longo da seção transversal, impedindo a quantificação exata do teor de partículas na camada seletiva e da própria espessura dessa camada.

### **3.4 Caracterização das membranas**

#### *3.4.1 Espessura*

A espessura das membranas foi medida com auxílio de um micrômetro, fazendo-se a medição em, pelo menos, 5 pontos diferentes da membrana a ser utilizada no teste de osmose inversa, assumindo-se a média destes valores como a medida real.

#### *3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura*

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com o equipamento da marca FEI, modelo Quanta 250, para caracterização da morfologia da superfície e da seção transversal das membranas, visando a visualização de falhas e imperfeições na formação da membrana, bem como o aparecimento de aglomerados de partículas nas membranas de matriz mista.

As amostras destinadas a análise da superfície plana foram cortadas e coladas com fita dupla face sobre suportes metálicos. Já as amostras destinadas a análise da seção transversal foram congeladas em nitrogênio líquido e quebradas com o auxílio de pinças, para então serem coladas no suporte. A quebra das membranas com nitrogênio líquido evita que ocorram deformações nas membranas com cortes transversais, típicas de objetos cortantes, como tesouras, por exemplo.

Os suportes com as amostras foram submetidos ao pré-tratamento de metalização com ouro em um metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device e, então, levadas ao microscópio.

### *3.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - EDS*

As análises energia dispersiva foram realizadas em equipamento Oxford Instruments, modelo INCA PENTA FET X3 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Quanta 400 FEG, da FEI Company. Esta técnica foi empregada para apresentar o mapa composicional dos elementos presentes na amostra, bem como analisar a dispersão destes componentes na matriz.

As amostras destinadas a esta análise também foram previamente cortadas, coladas sobre suportes metálicos e metalizadas com ouro no metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device.

### *3.4.4 Ângulo de contato*

É uma medida quantitativa da molhabilidade do sólido por água. Geometricamente é definido como sendo o ângulo formado pelo líquido em um sistema trifásico: sólido, líquido, gás.

Este parâmetro foi medido em aparelho goniômetro da marca Dataphysics, modelo OCA-15EC, para avaliar a variação das propriedades físico-químicas superficiais das membranas. Pequenos pedaços das membranas foram cortados, colados sobre o suporte do equipamento e analisados. Foram realizadas análises em pelo menos 5 pontos diferentes da amostra para determinação de erros experimentais.

### *3.4.5 Densidade*

A medição da densidade das membranas também foi medida com o auxílio de um picnômetro, semelhante ao descrito para as partículas. Um pedaço de amostra da membrana foi cortado, pesado e introduzido no picnômetro, completou-se o mesmo com água e pesou-se o conjunto. Os dados foram, então, avaliados e calculados pela Equação 3.1, conforme descrito anteriormente.

## **3.5 Desempenho das membranas**

### *3.5.1 Permeabilidade e rejeição a sal em testes de osmose inversa*

Os testes de desempenho foram realizados em células de permeação em batelada de osmose inversa, de aproximadamente 1,0 L de volume, conforme o esquema

apresentado na Figura 3.4. Para a regulação da pressão de operação do sistema, um cilindro de nitrogênio foi conectado às células. A pressão de operação aplicada foi de 30 bar, com uma área de permeação de 35,2 cm<sup>2</sup> em cada célula.

A solução salina de alimentação foi preparada com água *Milli-Q* e NaCl da marca Vetec, na concentração de 2.000 mg/L. Antes de alimentar o sistema, mediu-se a condutividade desta solução, com um condutivímetro, para compará-la posteriormente com a condutividade do permeado e, assim, mensurar a rejeição a NaCl da membrana. Após alimentada, a solução se manteve sob agitação magnética constante a 200 rpm durante todo tempo de permeação. A agitação magnética foi introduzida no sistema para diminuir ou eliminar o efeito da polarização de concentração no sistema.

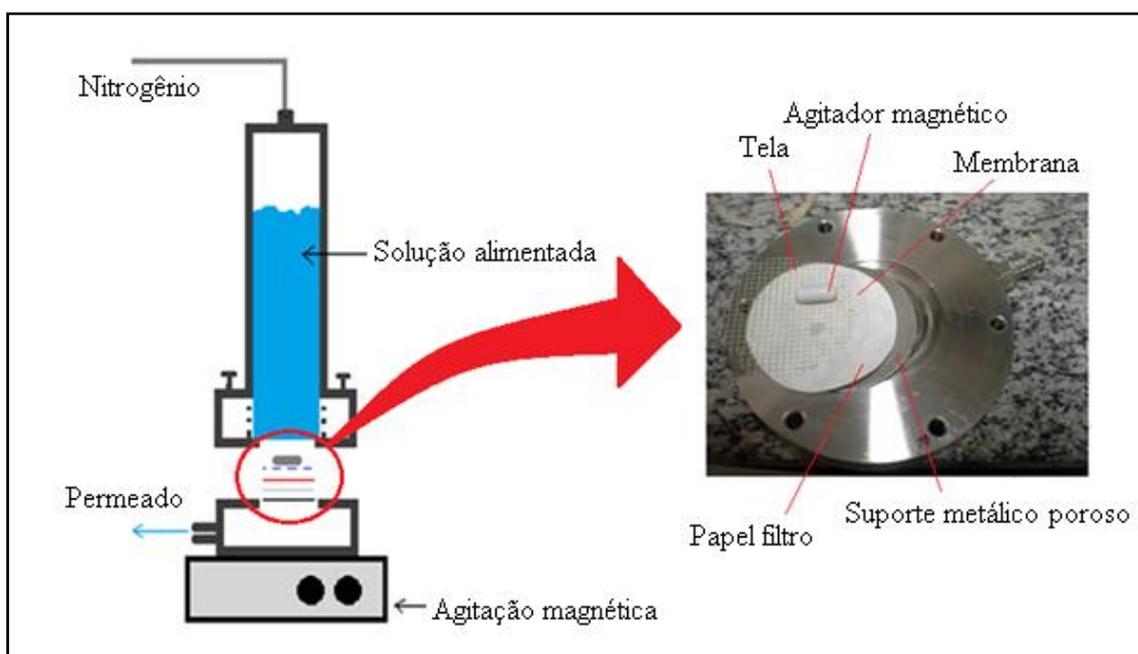


Figura 3.4 – Esquema do sistema de permeação de uma célula de osmose inversa.

Em virtude da baixa resistência mecânica das membranas densas, optou-se por colocar uma tela plástica sobre a membrana para protegê-la do agitador magnético. Do mesmo modo, sob a membrana, colocou-se uma folha de papel filtro de mesmo tamanho para evitar o rompimento da membrana sobre o suporte metálico.

Dando início à permeação, ajustou-se as variáveis necessárias e manteve-se o sistema permeando durante aproximadamente 24 horas, para atingir estabilidade e, então, iniciou-se a coleta do permeado, anotando-se, em amostra única, o volume e o

tempo de permeação. Desta amostra coletada, mediu-se também a condutividade, para quantificar a rejeição de NaCl da membrana. A Figura 3.5 mostra uma foto do sistema com duas células operando em paralelo. Sempre operou-se as duas células em paralelo com pedaços da mesma membrana, visando uma duplicata operacional para avaliar cada membrana. A média de permeabilidade e rejeição das duas células foi usada como valor real, exceto nos casos em que houvesse uma discrepância muito expressiva entre os dois valores das células, quando então se realizava uma terceira permeação.

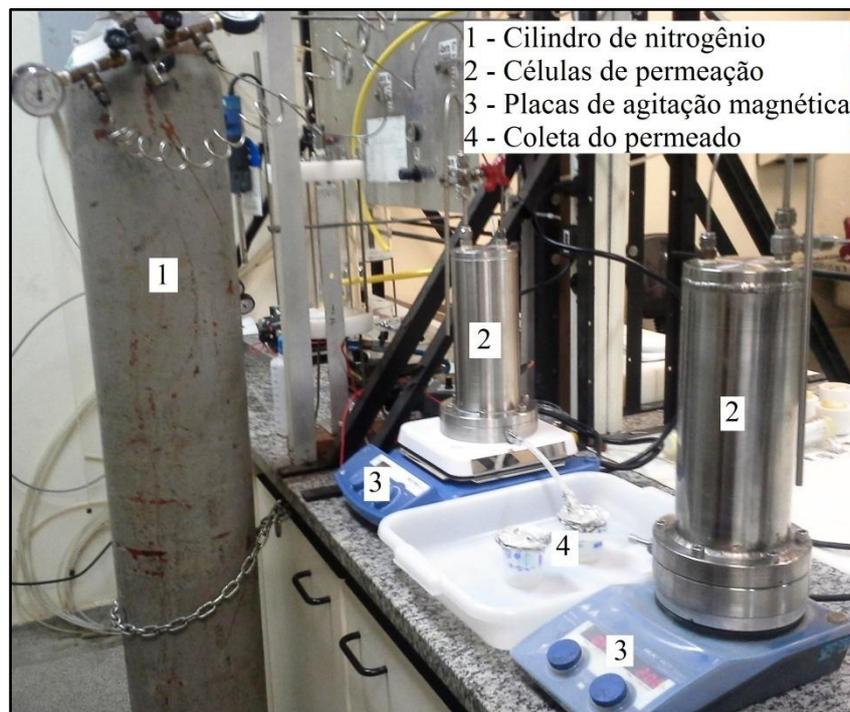


Figura 3.5 – Sistema de permeação em células de osmose inversa.

A rejeição a sais da membrana é calculada de acordo com a Equação 3.2.

$$R(\%) = 100 - \frac{C_p}{C_a} * 100 \quad (3.2)$$

Onde R é o percentual de rejeição da membrana,  $C_p$  é a condutividade do permeado e  $C_a$  é a condutividade da solução alimentada. A permeabilidade foi calculada através da Equação 3.3.

$$J = \frac{L_p}{\Delta x} (\Delta p - \Delta \pi) \quad (3.3)$$

Onde J é o fluxo de água através da membrana (L/h.m<sup>2</sup>), L<sub>p</sub> é a permeabilidade da membrana, Δx a espessura (μm), Δp é a pressão aplicada em bar e Δπ a pressão osmótica do sistema em bar.

A pressão osmótica foi calculada pela Equação de Van't Hoff (Equação 3.4).

$$\pi = \beta \cdot M_i \cdot R \cdot T \quad (3.4)$$

Onde M<sub>i</sub> é a concentração molar (mol/L), R a constante dos gases ideais, T a temperatura (K) e β o fator de correção de Van't Hoff.

### 3.5.2 Permeabilidade da água em testes de pervaporação

Neste teste, montou-se o sistema de operação com amostras da membrana com uma área de 45,36 cm<sup>2</sup> na célula de pervaporação e utilizou-se água *Milli-Q* como solução de alimentação. Iniciou-se a pervaporação e manteve-se o sistema permeando por aproximadamente uma hora pra atingir a estabilidade e, a partir de então, iniciou-se a coleta do permeado a cada 30 minutos até observar-se o equilíbrio, medindo-se a massa do permeado. O valor final, correspondendo ao valor do equilíbrio, foi considerado como o valor real da permeação. O sistema operou em temperatura ambiente e vácuo de aproximadamente 3 mbar, e a condensação do permeado foi feita com nitrogênio líquido. A Figura 3.6 mostra um esquema do sistema utilizado e a Figura 3.7 apresenta uma foto do sistema real.

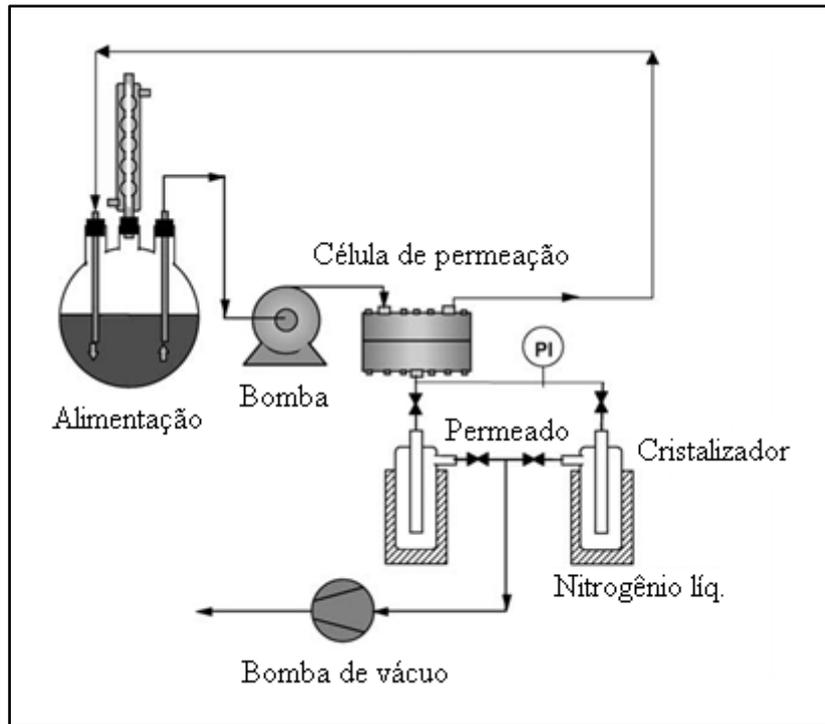


Figura 3.6 – Esquema representativo do sistema de pervaporação (Cunha *et al.*, 2002).

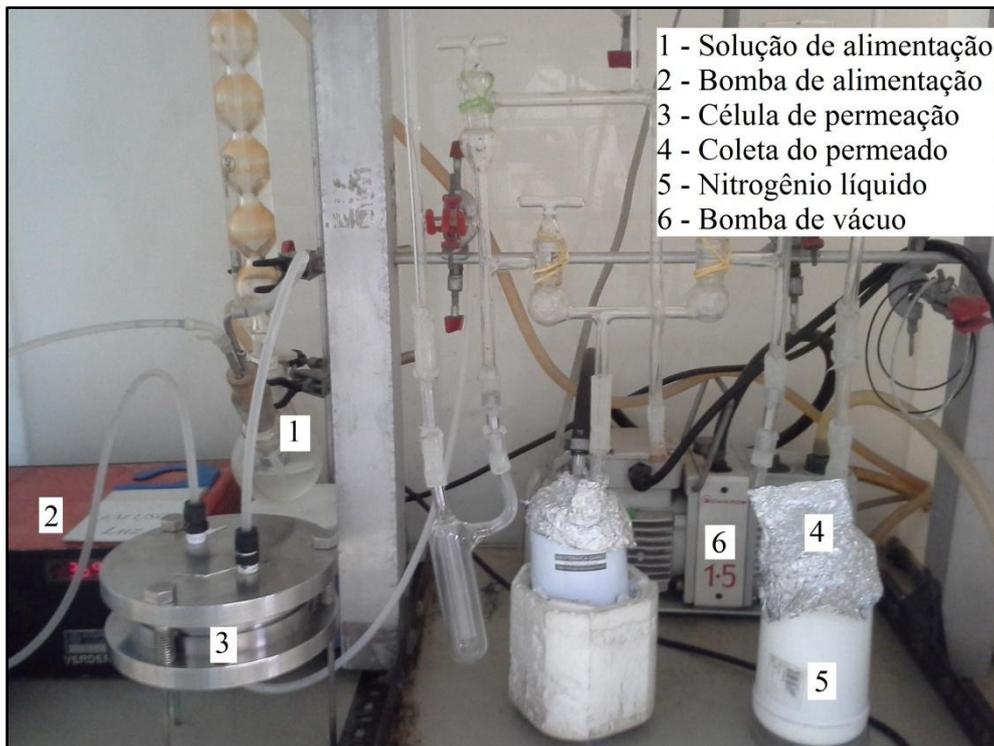


Figura 3.7 – Sistema de pervaporação utilizado.

A permeabilidade é similar à da osmose inversa e pode ser calculada pela Equação 3.5.

$$L_p = \frac{J \cdot \Delta x}{p_v} \quad (3.5)$$

Onde J é o fluxo de água através da membrana (cm<sup>3</sup>/s.cm<sup>2</sup>), Lp é a permeabilidade da membrana expressa em Barrer (1e-10 cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg), Δx a espessura da membrana (cm) e p<sub>v</sub> é a pressão de vapor da água em cmHg nas condições de operação que, a 25 °C, é 2,3756 cmHg (PERRY e GREEN, 1999).

### **3.6 Previsão teórica do comportamento das membranas com zeólitas**

Buscou-se comparar os dados obtidos experimentalmente nos testes de osmose inversa das membranas com zeólitas com algum modelo teórico da literatura. O modelo escolhido para prever este comportamento foi o modelo de Maxwell (Equação 2.6), devido a facilidade de aplicação do modelo, com resultado analítico, boa adaptação ao experimento e não necessita a estimação de parâmetros adicionais.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das partículas

#### 4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas

Mediu-se a distribuição do tamanho de partículas na suspensão com o solvente antes da solubilização do polímero (Solução 2), e os resultados são apresentados nas Figuras 4.1-4.3. A determinação desta medida é importante pois, nas membranas comerciais, a espessura da camada seletiva é muito pequena, em torno de 200 a 500 nm (DUKE *et al.*, 2015). Visando uma aplicação comercial destas partículas, elas devem ser de tamanho inferior ao da camada seletiva, para ela poder comportar as partículas sem criar imperfeições que prejudiquem seu desempenho.

Para o carbono expandido observou-se, como mostra na Figura 4.1, uma faixa larga de tamanhos de partículas e uma média de tamanho elevada, de 1.085 nm, com aparecimento de picos em 291 e 5.560 nm. Já para os nanotubos de titanato (Figura 4.2), observa-se uma média bem definida de 879 nm e uma estreita faixa de tamanhos.

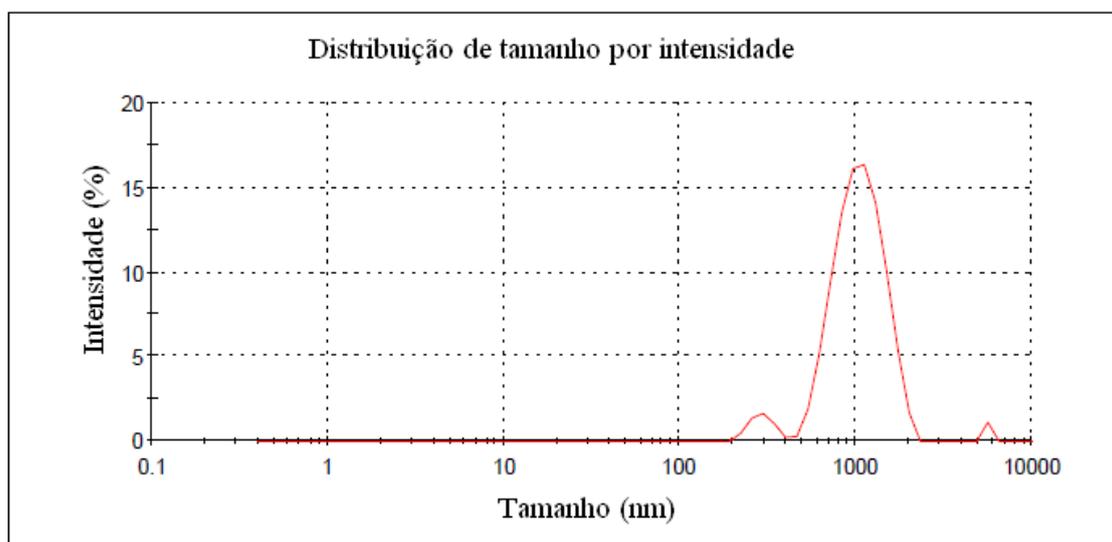


Figura 4.1 – Distribuição do tamanho de partículas na suspensão do carbono expandido em acetona.

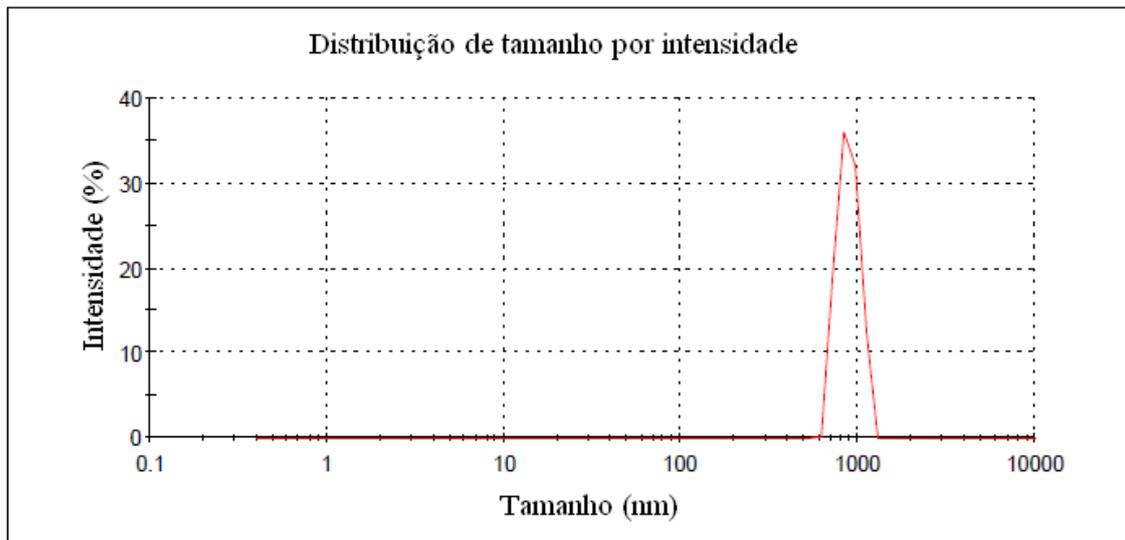


Figura 4.2 – Distribuição do tamanho de partículas na suspensão dos nanotubos de titanato em acetona.

A Figura 4.3 apresenta a distribuição do tamanho de partículas das zeólitas e mostra uma média de 419 nm, com uma distribuição concentrada numa faixa estreita de tamanhos de partículas.

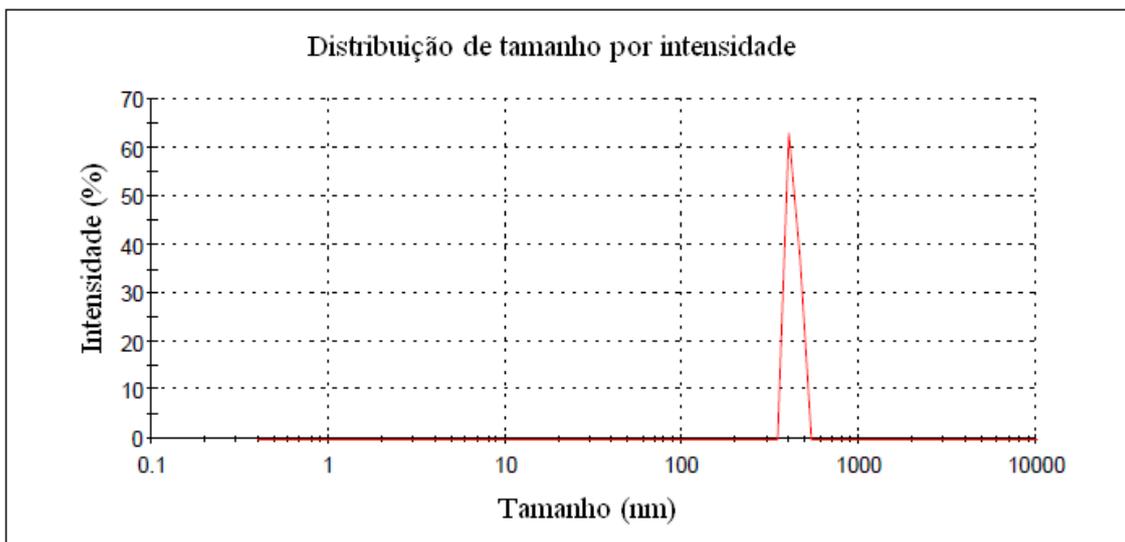


Figura 4.3 – Distribuição do tamanho de partículas na suspensão das zeólitas em acetona.

Para os nanotubos de titanato e o carbono expandido, que apresentaram tamanho de partículas superior ao da espessura das membranas comerciais, seriam necessários

alguns tratamentos para sua aplicação comercial como, por exemplo, maior intensidade do ultrassom durante o tratamento, para quebrar melhor os aglomerados, ou a funcionalização química das superfícies para aumentar a interação entre partículas e solvente. Porém, para o objetivo deste trabalho, esta distribuição de tamanhos já é satisfatória.

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura das partículas

As imagens de microscopia eletrônica de varredura visaram investigar a morfologia estrutural das partículas. Na Figura 4.4, observa-se as partículas de carbono expandido com uma estrutura esponjosa, lamelar, blocos grandes com canais intrínsecos, em alguns casos.

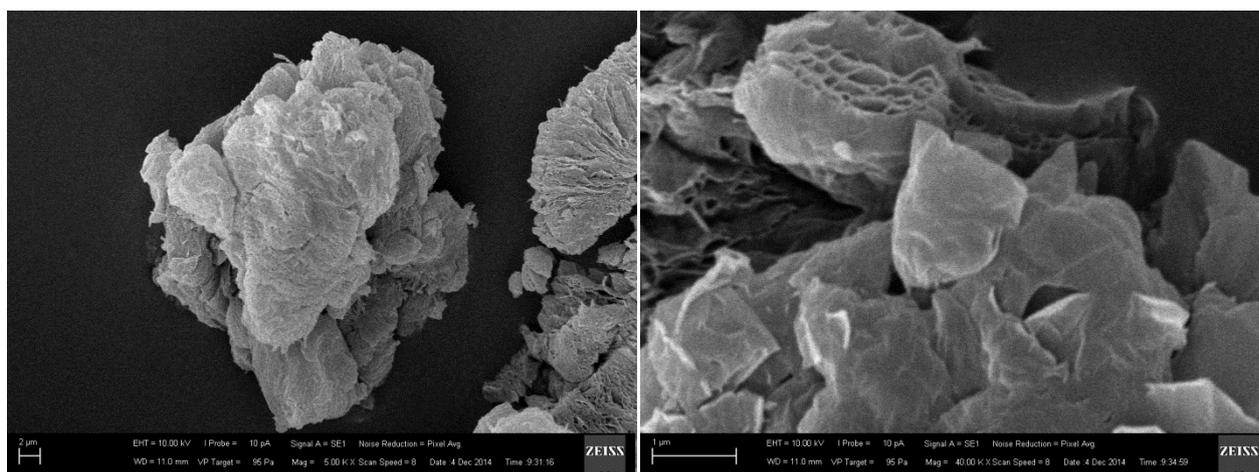


Figura 4.4 – Imagens de MEV das partículas de carbono expandido. Ampliação de 5.000x (esquerda) e 40.000x (direita).

A Figura 4.5 apresenta as imagens dos nanotubos de titanato, com estrutura cilíndrica bem definida. Observa-se uma variação de diâmetros e de comprimentos dos cilindros. Para uma melhor incorporação nas matrizes poliméricas, os tamanhos menores são preferidos.

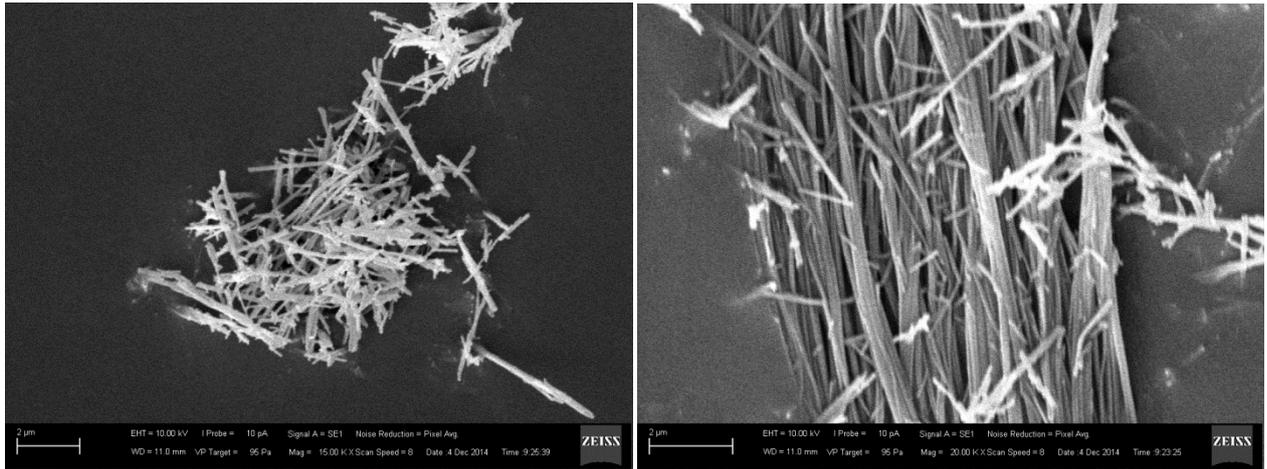


Figura 4.5 – Imagens de MEV dos nanotubos de titanato. Ampliação de 15.000x (esquerda) e 20.000x (direita).

Já na Figura 4.6 observa-se as partículas de zeólitas também com estrutura bem definida, porém regular e bastante semelhantes entre si. Neste caso, a distribuição de tamanho de partículas pode atingir uma faixa muito estreita devido a similaridade das partículas entre si. Quanto maior a uniformidade das partículas, menor a faixa de distribuição de tamanho e melhor a incorporação destas nas membranas.

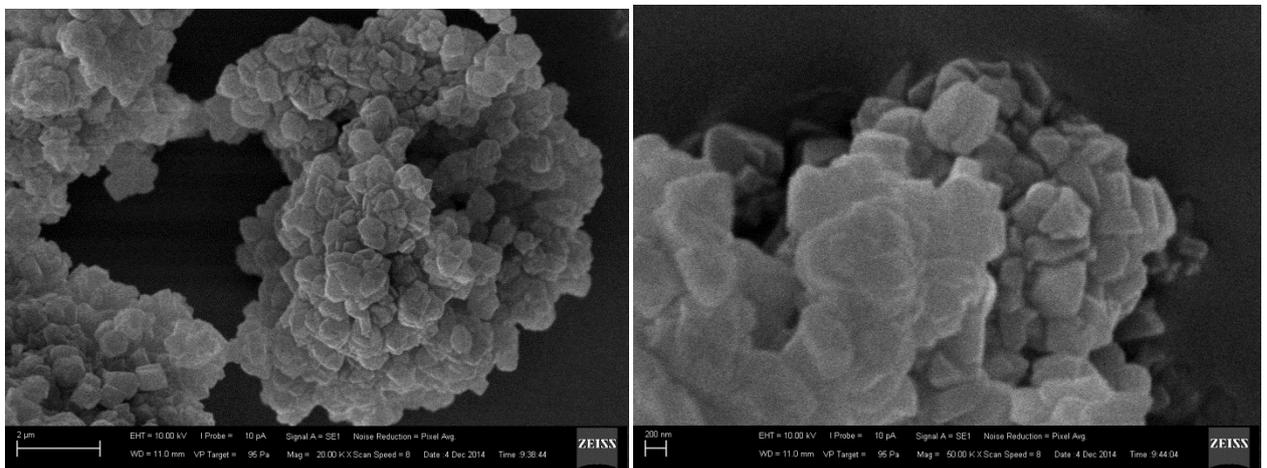


Figura 4.6 – Imagens de MEV das zeólitas. Ampliação de 20.000x (esquerda) e 50.000x (direita).

### 4.1.3 Densidade das partículas

Partículas muito densas podem, durante a síntese da membrana, sedimentar antes da solidificação da estrutura polimérica da membrana, o que irá criar imperfeições e danificar as membranas. Do mesmo modo, as partículas muito leves poderão tender à superfície. A densidade da membrana de acetato de celulose sintetizada foi de 1,4 g/cm<sup>3</sup>.

A Tabela 4.1 apresenta a densidade das partículas estudadas e mostra que a maior densidade ocorre para os nanotubos de titanato e a menor para o carbono expandido, porém diferença com a densidade da membrana de acetato de celulose não chega a ser expressiva ao ponto de tornar-se um problema, visto que nenhuma alteração experimental foi observada durante a síntese das membranas de matriz mista.

Tabela 4.1 – Densidade das partículas estudadas.

<b>Densidade das partículas (g/cm<sup>3</sup>)</b>		
Carbono expandido	Nanotubos de titanato	Zeólitas
1,26 ± 0,12	2,27 ± 0,17	1,90 ± 0,14

Este teste de densidade considera os poros das partículas preenchidos com água e sabe-se que dentro da membrana os poros e os canais internos ficarão livres, visto que o polímero irá apenas envolver as partículas, e não penetrá-las. Portanto, a densidade real das partículas dentro da matriz polimérica será menor.

Esta densidade, chamada de densidade cristalográfica, foi fornecida pelo fabricante apenas para as zeólitas, e é de 1,36 g/cm<sup>3</sup>. Esta densidade é a utilizada para calcular a fração volumétrica das zeólitas nas membranas para utilização no modelo de Maxwell posteriormente.

## 4.2 Síntese das membranas

Com o espalhamento das soluções poliméricas com uma faca de controle de espessura sobre as placas de vidro, obteve-se membranas planas retangulares de dimensões aproximadas de 22x17 cm, com morfologia densa e uniforme, sem expressivos defeitos visíveis. A faca permite um controle preliminar de espessura da

membrana, porém a espessura final das mesmas, após a evaporação do solvente, é variada.

A membrana de acetato de celulose pura, sem adição de partículas, apresentou espessura de  $15 \pm 2,0 \mu\text{m}$ . Já as espessuras das membranas com adição das partículas apresentaram um leve aumento com o aumento da concentração das partículas, como pode ser observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Espessura das membranas sintetizadas com diferentes partículas e percentuais.

<b>Carbônio Expandido</b>		<b>Nanotubos de Titanato</b>		<b>Zeólitas</b>	
Partículas (%)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Partículas (%)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Partículas (%)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
0,01	$18 \pm 2,1$	0,05	$18 \pm 2,1$	1	$17 \pm 2,0$
0,05	$18 \pm 1,8$	0,5	$18 \pm 2,0$	5	$17 \pm 2,0$
0,1	$19 \pm 1,8$	1	$19 \pm 1,8$	10	$19 \pm 2,1$
0,5	$20 \pm 2,0$	5	$23 \pm 1,8$	20	$22 \pm 1,8$
1	$20 \pm 1,9$	10	$27 \pm 2,0$	30	$25 \pm 1,9$
5	$25 \pm 2,0$			40	$26 \pm 1,9$

A espessura foi mensurada com o auxílio de um micrômetro, com o qual obteve-se a medição em diferentes pontos da membrana para, assim, obter uma média de espessuras, visto que há variação da espessura de acordo com a localização na membrana.

### 4.3 Caracterização das membranas

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana de acetato de celulose mostraram uma morfologia densa, uniforme e sem imperfeições nas seções transversal e plana, conforme mostra a Figura 4.7.

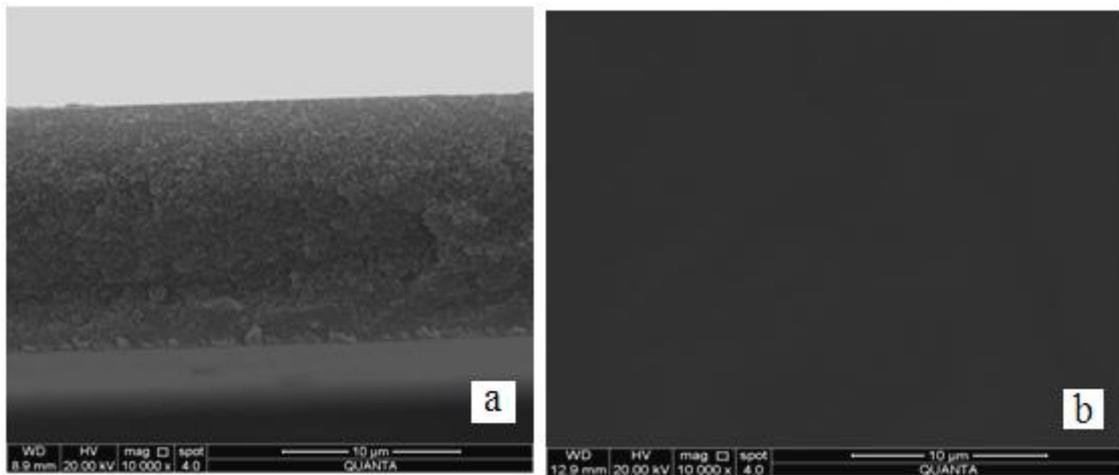


Figura 4.7 – Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana de acetato de celulose. Ampliação de 10.000x (a) e (b).

As imagens de MEV das membranas de carbono expandido mostram-se semelhantes as de acetato de celulose puro, sem imperfeições visíveis, porém, para a concentração de 5 %, a seção transversal mostra a formação de lamelas (Figura 4.8). Este comportamento já era esperado para concentrações elevadas de carbono, pois esta é a configuração mais estável deste material. O grafeno é um exemplo de material de carbono com estrutura lamelar bem definida (YANG *et al.*, 2015).

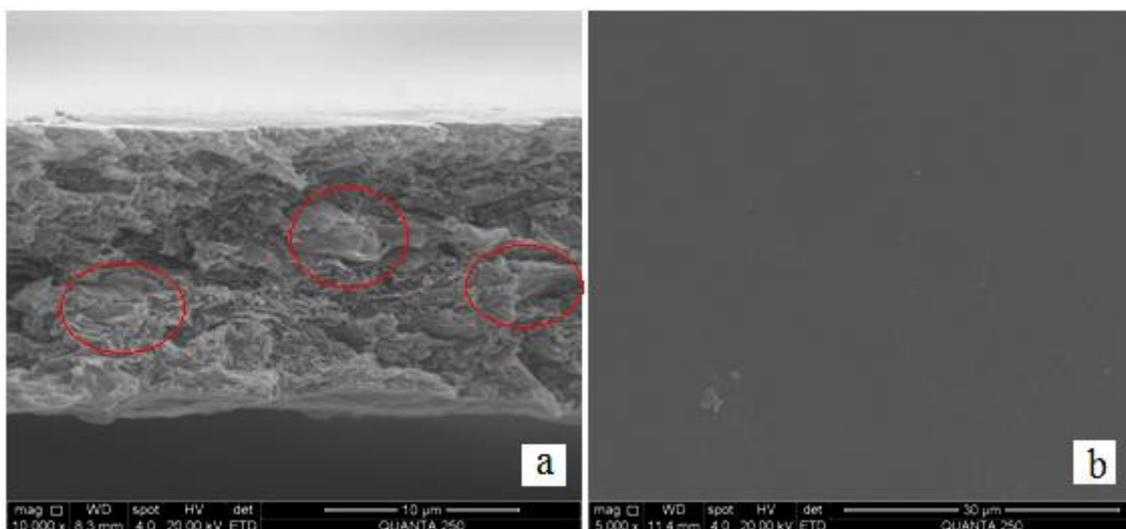


Figura 4.8 – Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 5 % de carbono expandido. Ampliação de 10.000x (a) e 5.000x (b).

As membranas com nanotubos de titanato apresentaram alguns aglomerados de partículas visíveis, na superfície e na seção transversal, apenas para a concentração de 10 %, como mostra a Figura 4.9.

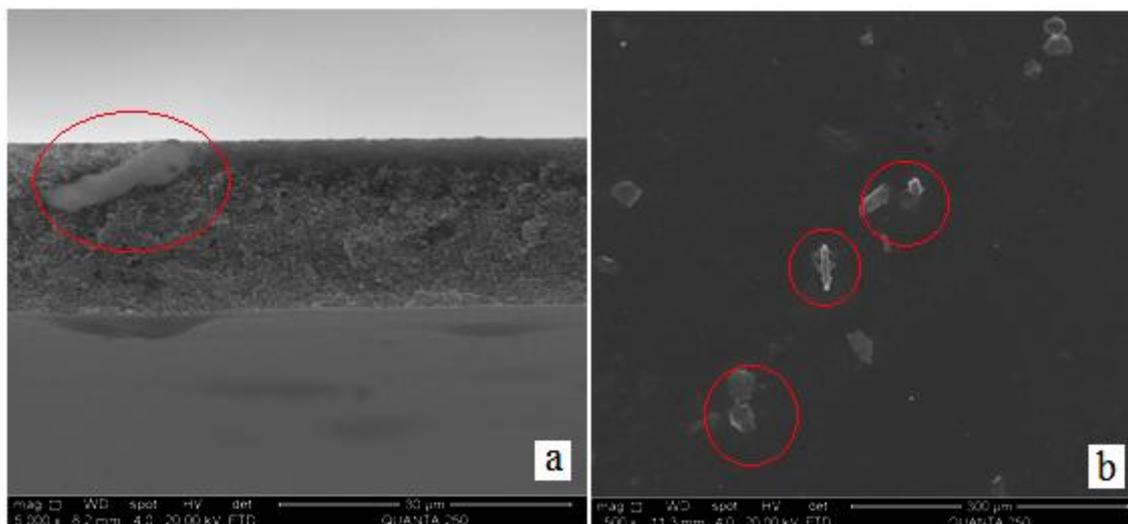


Figura 4.9 – Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 10 % de nanotubos de titanato. Ampliação de 5.000x (a) e 500x (b).

Para diminuir, ou até mesmo eliminar estes aglomerados, alguns trabalhos vêm estudando a funcionalização da superfície de nanotubos. ZHANG *et al.* (2014) funcionalizaram a superfície de nanotubos de carbono com um pré-tratamento químico a base de uma mistura de ácidos e subsequente tratamento com diisobutil peróxido, conseguindo melhorar efetivamente a dispersão das partículas na membrana. No trabalho de VATAMPOUR *et al.* (2014), os autores melhoraram a dispersão das partículas no polímero com um pré-tratamento dos nanotubos de carbono também com uma mistura de ácidos seguida de um refluxo com cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ).

As membranas até 20 % de zeólitas apresentaram uma seção transversal bem uniforme, com uma boa dispersão das partículas, formando apenas alguns pequenos aglomerados de zeólitas (Figura 4.10).

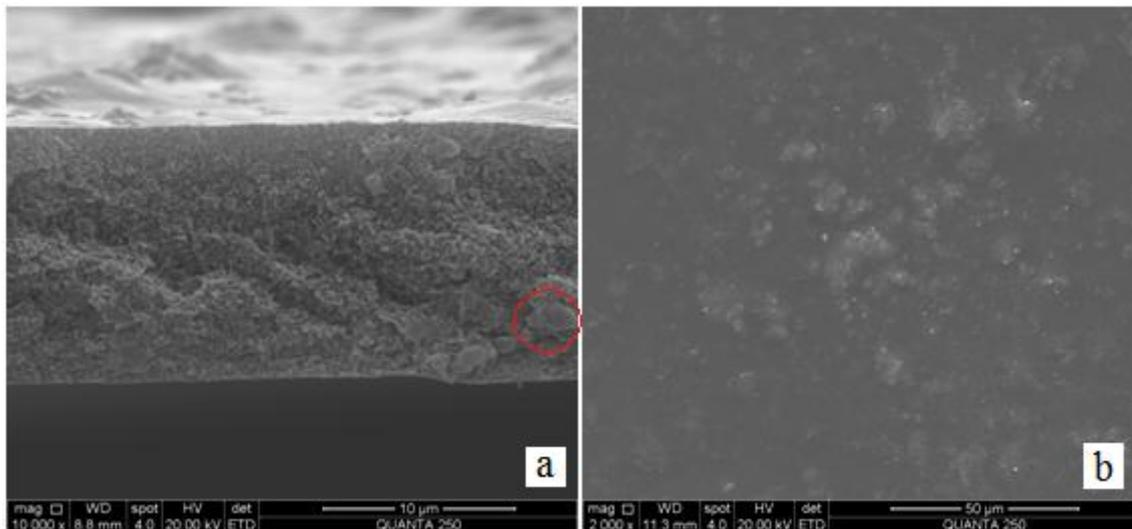


Figura 4.10 - Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 20 % de zeólitas. Ampliação de 10.000x (a) e 2.000x (b).

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram o efeito da adição de zeólitas em cargas elevadas, 30 % e 40 %, respectivamente. Observa-se a formação de grandes aglomerados de partículas que causam defeitos significativos na morfologia das mesmas.

Este fenômeno ocorre devido a saturação de zeólitas na membrana, visto que a concentração é muito elevada. Para tentar diminuir este efeito seria necessário fazer testes aumentando a potência e o tempo de agitação no ultrassom, porém isto poderia danificar as cadeias poliméricas e diminuir, assim, a resistência mecânica e química da membrana resultante.

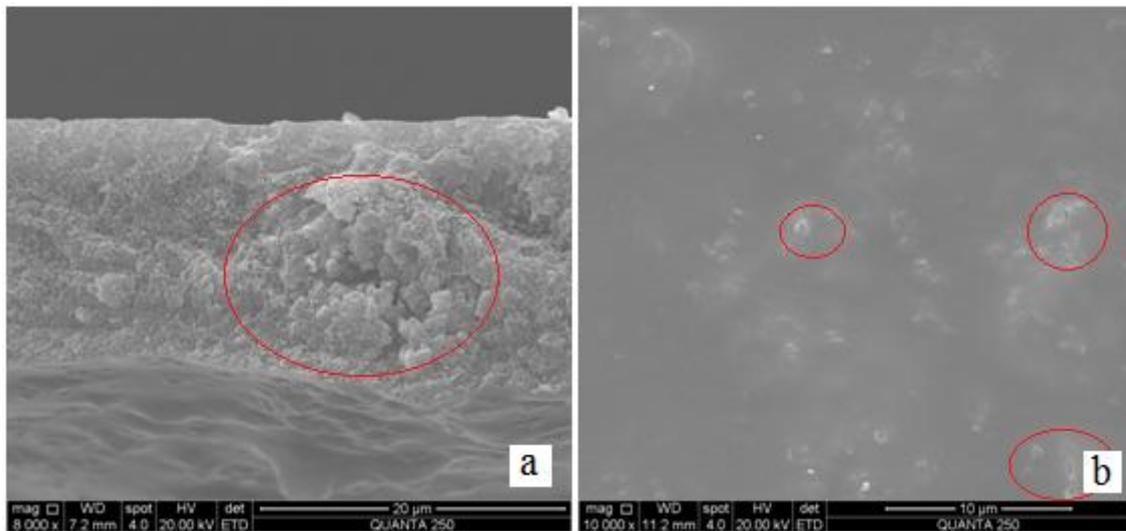


Figura 4.11 - Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 30 % de zeólitas. Ampliação de 8.000x (a) e 10.000x (b).

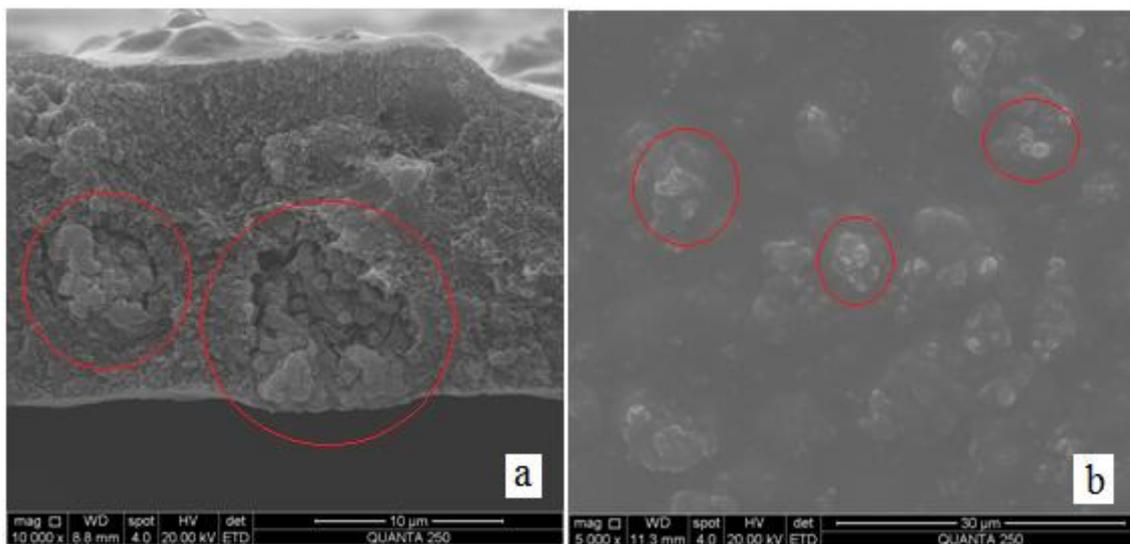


Figura 4.12 - Imagens de MEV da seção transversal (a) e plana (b) da membrana com 40 % de zeólitas. Ampliação de 10.000x (a) e 5.000x (b).

Na Figura 4.13, que apresenta uma microscopia mais detalhada da membrana com 40 % de zeólitas, observa-se também a formação de macrovazios entre as zeólitas e o polímero.

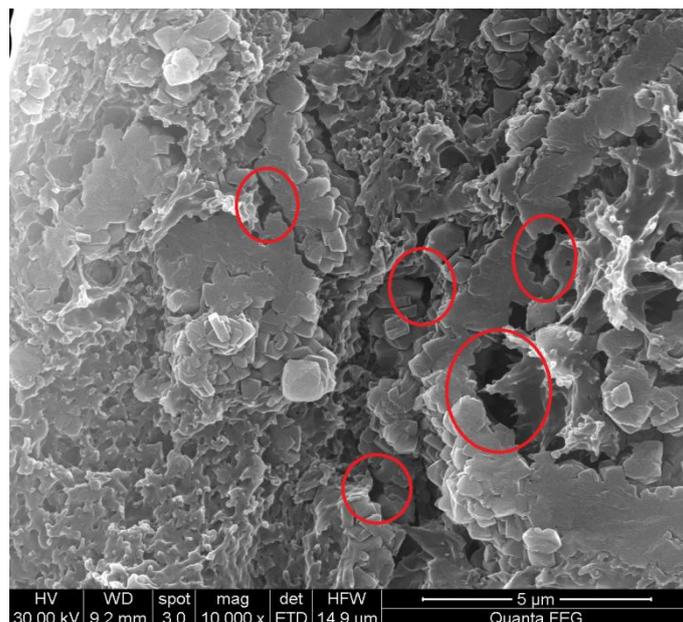


Figura 4.13 – Imagem de MEV em Quanta FEG da membrana com 40 % de zeólitas.  
Ampliação de 10.000x.

Como a concentração de zeólitas é elevada dentro da membrana, as zeólitas tendem a interagir entre si e não com a matriz polimérica, provocando baixa interação entre as fases e a formação de espaços vazios que são indesejados, visto que os mesmos não são seletivos aos permeantes.

#### 4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - EDS

As análises de EDS mostram a composição da membrana de acetato de celulose (Figura 4.14) e a dispersão dos componentes na sua sessão transversal (Figura 4.15).

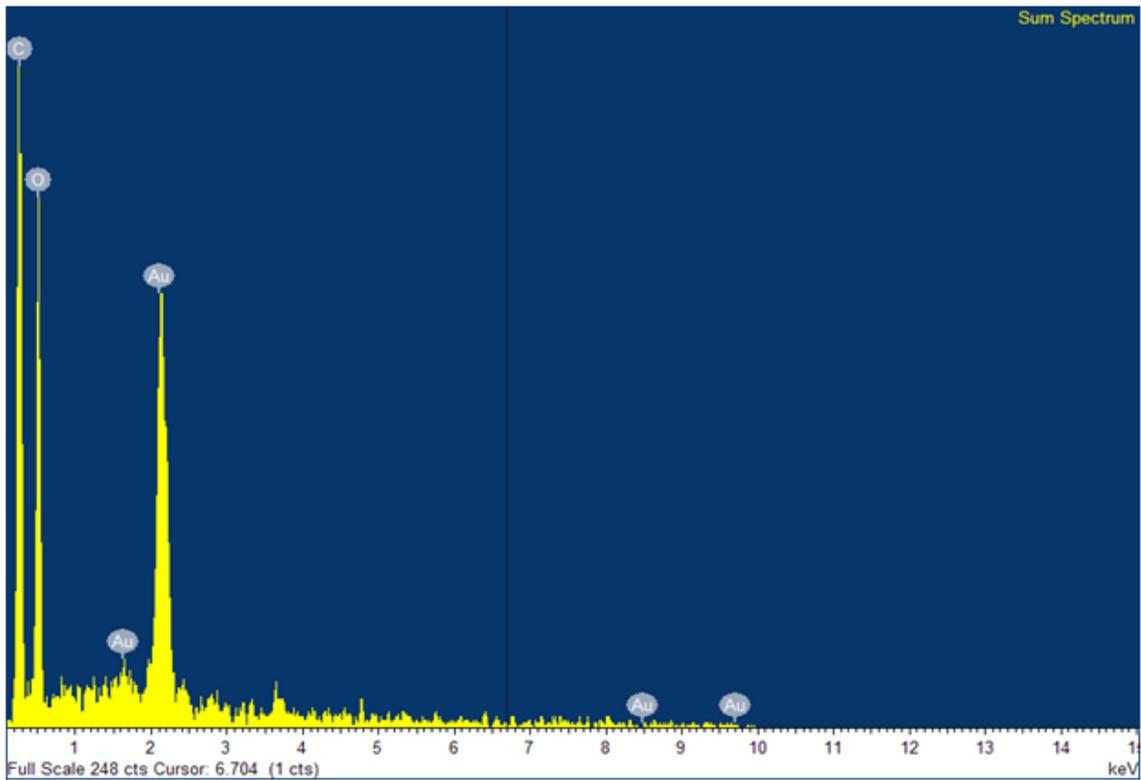


Figura 4.14 – Análise composicional da membrana de acetato de celulose.

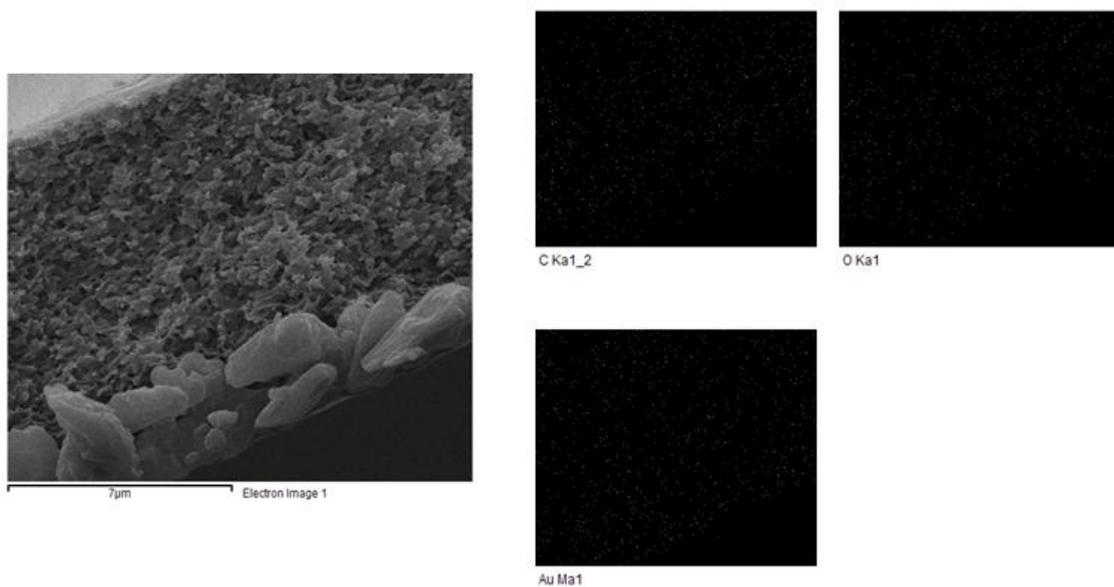


Figura 4.15 – Distribuição dos componentes elementares da membrana de acetato de celulose.

Observa-se apenas a presença dos componentes característicos do acetato de celulose, que são carbono e oxigênio. O ouro é proveniente da metalização das amostras, procedimento necessário para realização da análise.

Este teste foi realizado também para as membranas com 40 % de zeólitas, e, com a análise, e as Figuras 4.16 e 4.17 mostram os resultados.

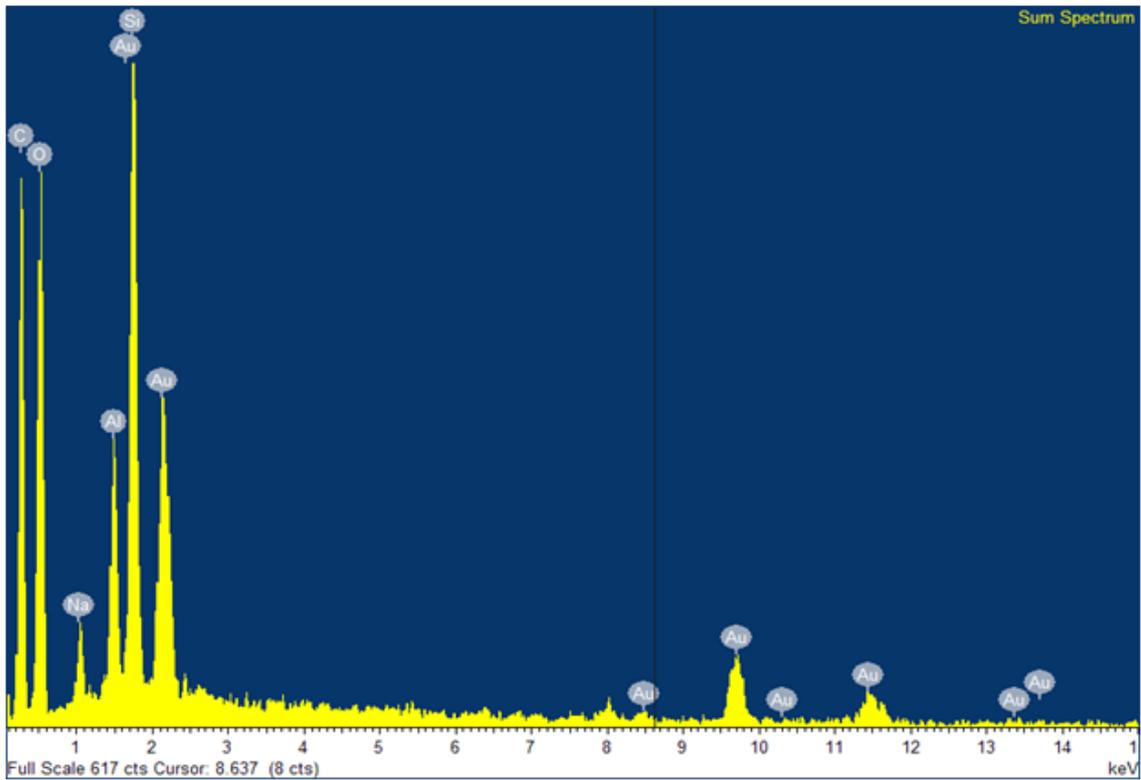


Figura 4.16 – Análise composicional da membrana com 40 % de zeólitas.

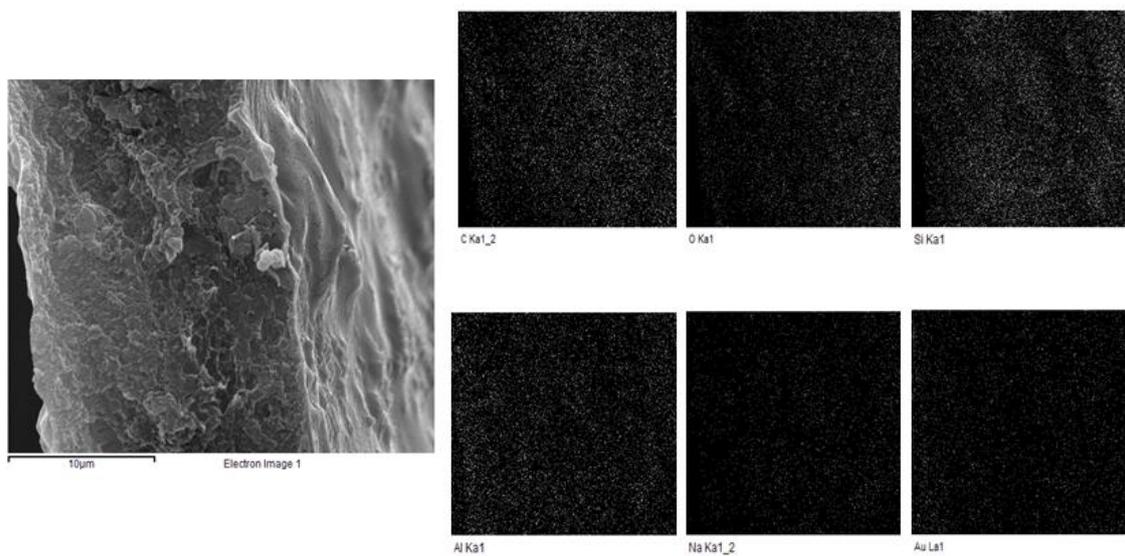


Figura 4.17 – Distribuição dos componentes elementares da membrana com 40 % de zeólitas.

Como observado, confirmou-se a presença dos elementos constituintes das zeólitas, ou seja, sílica, alumina e sódio, além do ouro proveniente da análise, e a distribuição destes elementos na sessão transversal da membrana.

#### 4.3.3 Ângulo de contato

A Figura 4.18 apresenta os resultados dos testes de ângulo de contato das membranas com as diferentes partículas e variados percentuais. Observa-se que com a adição de zeólitas não ocorre uma variação significativa no ângulo de contato, indicando que a hidrofiliicidade da partícula é semelhante a da membrana. Portanto, a hidrofiliicidade final das membranas com zeólitas não é alterada.

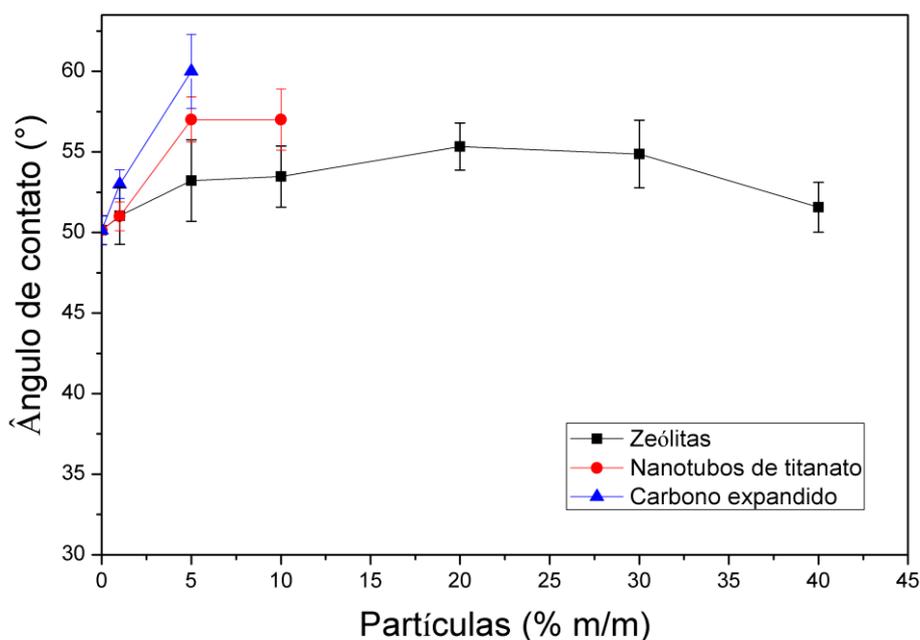


Figura 4.18 – Ângulo de contato das membranas com diferentes percentuais de partículas.

Já para os nanotubos de titanato e o carbono expandido, um leve aumento do ângulo indica uma diminuição da hidrofiliicidade da membrana original com a adição destes componentes. Este resultado pode indicar que as partículas são menos hidrofílicas que o acetato de celulose, transmitindo essa característica para as membranas. Porém, o ângulo de contato também pode ter sido alterado devido à

modificação da rugosidade da superfície das membranas com adição de partículas, como observado em algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A alteração da hidrofiliabilidade das membranas vem sendo estudada em alguns trabalhos, principalmente nas membranas para dessalinização de água. Isto porque membranas mais hidrofílicas tendem a aumentar o fluxo de água permeado devido a uma maior afinidade com a água. Além disto, algumas incrustações podem ser diminuídas, visto que a maioria dos materiais incrustantes, como óleos e outros materiais orgânicos, tem características hidrofóbicas.

Nos estudos de ZHU *et al.* (2013) e RAHIMPOUR *et al.* (2014a), a adição de partículas de sílica aumentou significativamente a hidrofiliabilidade das membranas de poli(amida), resultando em fluxos de água elevados, e nos trabalhos de RAHIMPOUR *et al.* (2014b) foram comprovadas melhores propriedades *antifouling* também com a incorporação de partículas de sílica, além do aumento do fluxo de água, devido ao aumento hidrofiliabilidade da membrana.

#### 4.3.4 Densidade

A densidade das membranas foi medida para avaliar a influência da adição das partículas na densidade final das membranas. Uma diminuição da densidade é observada com o aumento da carga de zeólitas, como mostra a Figura 4.19. Este comportamento pode ser atribuído aos canais vazios intrínsecos das zeólitas, além dos aglomerados de zeólitas formados em concentrações elevadas. Estes aglomerados, como visto anteriormente, formam macrovazios, que também diminuem a densidade das membranas.

Com a adição do carbono expandido ocorre a maior diminuição da densidade, devido ao fato das próprias partículas apresentarem densidade inferior à membrana. Os nanotubos de titanato não alteram significativamente a densidade das membranas.

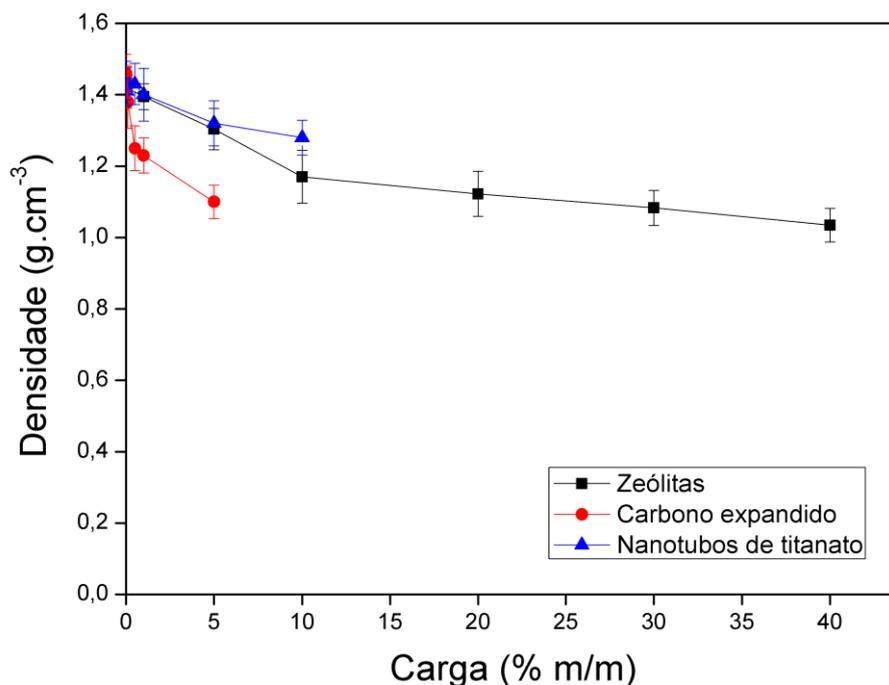


Figura 4.19 – Variação da densidade das membranas com diferentes percentuais de partículas.

Ainda analisando o gráfico, observa-se um declínio da densidade, pelo menos sutil, para todas as partículas adicionadas. Isto pode ser, além dos fatores já citados, devido à reorganização das cadeias poliméricas da matriz como consequência à incorporação dos materiais particulados entre as mesmas. Isto provoca um afastamento das cadeias entre si, aumentando, assim, o volume vazio por unidade de volume da membrana.

#### 4.4 Desempenho das membranas

##### 4.4.1 Permeabilidade e rejeição a sal em testes de osmose inversa

Primeiramente, realizou-se os testes de osmose inversa com a membrana de acetato de celulose pura para avaliar a permeabilidade e o grau de rejeição do polímero. A Tabela 4.3 mostra os resultados obtidos neste trabalho e a comparação com a literatura.

Tabela 4.3 – Permeabilidade de filmes densos de acetato de celulose em osmose inversa.

<b>Acetilação (%)</b>	<b>Espessura (µm)</b>	<b>Fluxo de água (L/h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>Permeabilidade aparente da água (L/h.m)</b>	<b>Rejeição a NaCl (%)</b>	<b>Referência</b>
39,7	15	0,0891±0,02	1,3365±0,32	95,6	Este trabalho
39,8	28	0,0972	2,7216	-	LONSDALE <i>et al.</i> (1965)

A permeabilidade aparente de 1,33 L/h.m mostra-se em conformidade com a literatura. Este valor baixo já era esperado, visto que as membranas densas necessitam uma espessura maior para adquirir resistência mecânica e, sabe-se que o aumento da espessura é inversamente proporcional à permeabilidade. Segundo BAKER (2004), as membranas comerciais de acetato de celulose apresentam tipicamente rejeições em torno de 96 %. Ainda segundo o autor, as membranas celulósicas perderam espaço no mercado para as membranas sintetizadas via polimerização interfacial, que apresentam fluxos mais elevados, porém ainda ocupam uma pequena fração devido a sua facilidade de sintetização, resistência mecânica e à degradação por cloro.

Iniciando os testes com as membranas de matriz mista, a Figura 4.20 apresenta os resultados de permeação em sistemas de osmose inversa das membranas com adição de carbono expandido.

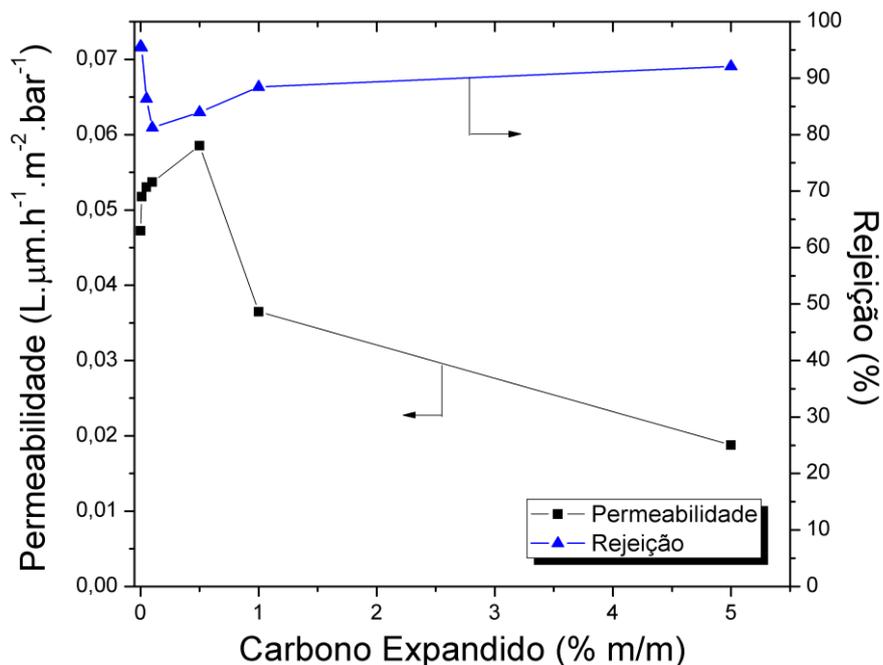


Figura 4.20 – Desempenho das membranas em sistema de osmose inversa com adição de diferentes cargas de carbono expandido.

Observa-se duas regiões distintas de permeabilidade: uma crescente e outra decrescente. Com a adição de até 0,5 % de carbono expandido ocorre um aumento de aproximadamente 24 % na permeabilidade das membranas. Este aumento pode ser devido ao rearranjo das cadeias poliméricas e surgimento de microfissuras no polímero, resultante da incorporação das partículas e a consequente queda do grau de empacotamento da membrana, visto que, como mostrado anteriormente, a densidade das membranas cai com a adição do carbono.

Porém, com cargas de carbono expandido acima deste valor, ocorre uma diminuição da permeabilidade das mesmas, o que não é ideal para o sistema. Esta queda pode ser devido a formação das estruturas lamelares do carbono expandido em concentrações elevadas, como identificado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Estas estruturas podem atuar como barreiras físicas, impossibilitando a passagem da água, o que aumenta a tortuosidade da membrana e, assim, diminui a permeabilidade.

A rejeição ao NaCl segue o comportamento oposto, típico em membranas, chamado *trade-off*. Enquanto a permeabilidade aumenta, a rejeição diminui. Com um maior fluxo de água ocorre também um aumento da passagem de NaCl, também devido ao rearranjo das cadeias poliméricas ou ao surgimento de microfissuras entre

polímero/carbono expandido, que diminuem a densidade, aumentam o volume de espaços vazios na membrana, facilitando o transporte do soluto. Não há dados na literatura sobre membranas com adição de carbono expandido.

As membranas de acetato de celulose com nanotubos de titanato apresentam o perfil apresentado na Figura 4.21.

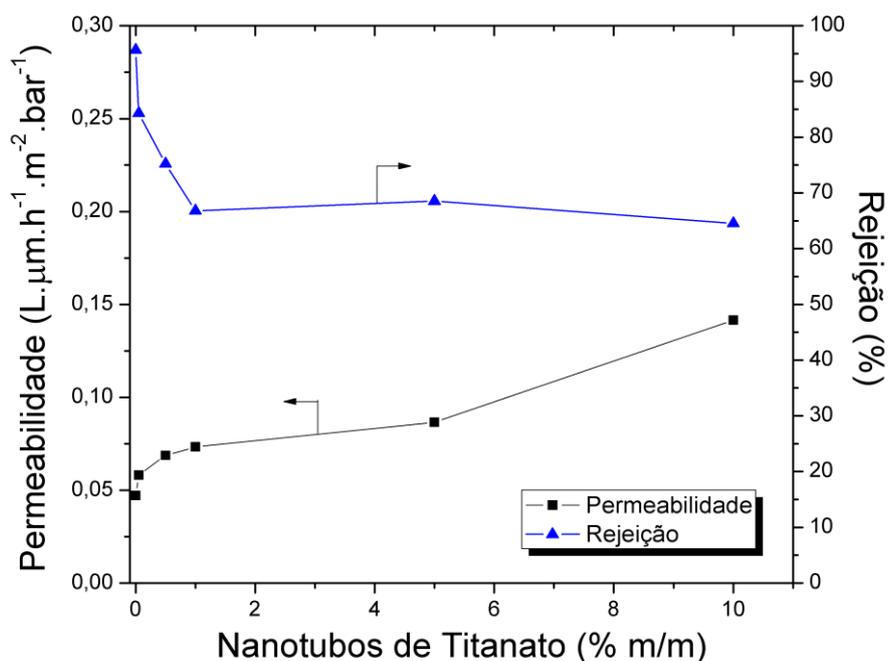


Figura 4.21 – Desempenho das membranas em sistema de osmose inversa com adição de diferentes cargas de nanotubos de titanato.

Como pode ser observado, ocorre um aumento expressivo da permeabilidade da membrana, chegando a triplicar o valor inicial com a carga máxima testada de 10 % de nanotubos. Isto pode ser devido ao fato dos nanotubos apresentarem canais internos de menor resistência à difusão para a água, o que fará com que a permeabilidade aumente.

A rejeição ao NaCl destas membranas apresentou o comportamento oposto, diminuindo drasticamente com a incorporação das partículas. Tal fato também pode ser explicado devido às características estruturais dos nanotubos. Segundo NICOLINI (2013), os nanotubos utilizados apresentam diâmetro externo de aproximadamente 50 nm, portanto os canais internos destes devem ter dimensões superiores aos diâmetros dos íons de sódio e cloro hidratados, que giram em torno de 8 a 9 Å (AROUJALIAN *et*

*al.*, 2011), tornando-se assim, não seletivos, o que permitirá a passagem tanto da água quanto do NaCl, sem distinção.

ALANEZI *et al.* (2014) adicionaram 5 % (mt) de nanotubos de óxido de titânio em membranas de poli(étersulfona) para dessalinização de água por destilação a vácuo por membranas, e compararam o resultado com uma membrana comercial de poli(tetrafluoretileno) (PTFE). A membrana com nanotubos apresentou melhores resultados, tanto com um aumento de fluxo permeado quanto obteve uma maior rejeição. Segundo os autores, o aumento da rejeição se deve ao fato dos nanotubos utilizados apresentarem diâmetro interno pequeno a ponto de serem seletivos por tamanho, permitindo apenas a passagem de água e retendo os sais.

JUNG *et al.* (2013), em seus estudos, sintetizaram nanotubos de aluminossilicatos e adicionaram em membranas de poli(amida) preparadas via polimerização interfacial para aplicação em osmose inversa. Conseguiram aumentar em 160 % a permeabilidade da membrana, atribuindo o fato aos grupos hidroxila presentes nos canais internos dos nanotubos, que tornam o canal mais hidrofílico, criando um caminho preferencial, com menor resistência. A rejeição também aumentou, sendo consequência, segundo os autores, das condições estéricas dos íons e por repulsão eletrostática.

Já ZHANG *et al.* (2014) adicionaram nanotubos de carbono funcionalizados em membranas de poli(amida), também para aplicação em osmose inversa, e conseguiram dobrar o fluxo permeado e manter a rejeição de NaCl acima de 90 %. Os autores também afirmam que o aumento do fluxo ocorre devido aos canais de menor resistência para a passagem da água.

Portanto, os materiais que apresentam canais internos conseguem efetivamente aumentar a permeabilidade de água das membranas e, se apresentarem dimensões ideais, conseguem ainda manter a rejeição a sais elevada. As partículas hidrofílicas aumentam a atração das moléculas de água para dentro dos canais, enquanto as partículas com características hidrofóbicas, como os nanotubos de carbono, aceleram a passagem da água através dos canais devido a baixa interação com a água, portanto, a baixa resistência ao escoamento. Ambas apresentam resultados superiores às membranas tradicionais.

Na avaliação do desempenho das membranas de acetato de celulose com adição de zeólitas nos testes de osmose inversa, observou-se o comportamento apresentado na Figura 4.22.

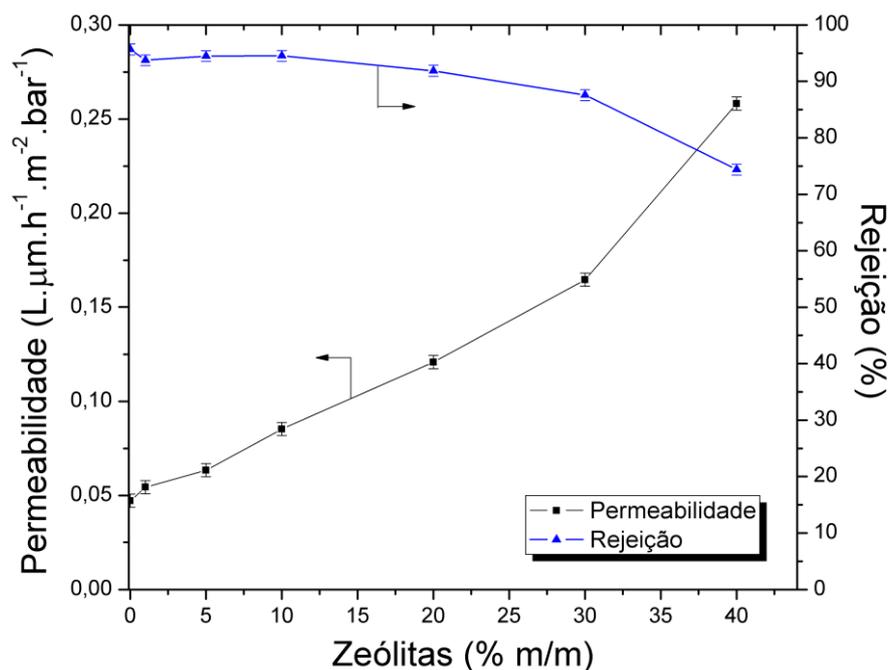


Figura 4.22 - Desempenho das membranas em sistema de osmose inversa com adição de diferentes cargas de zeólitas.

Um aumento expressivo da permeabilidade da água foi alcançado com o aumento da carga de zeólitas nas membranas. Com adição de 20 % de zeólitas, conseguiu-se um aumento de 0,047 para 0,121 L.µm/h.m<sup>2</sup>.bar, caracterizando um aumento de mais de 2,5 vezes, mantendo-se a rejeição acima de 90 %. Com quantidades maiores de partículas incorporadas, houve um aumento ainda mais expressivo da permeabilidade, chegando a quase 5,5 vezes, com 40 % de zeólitas, quando comparado com a membrana pura de acetato de celulose. Porém, a rejeição, neste caso, cai para valores próximos a 75 %.

Os canais das zeólitas são os principais responsáveis pelo aumento da permeabilidade das membranas. Eles permitem a passagem da água com menor resistência ao escoamento, aumentando o efeito de difusão e, com isso, o fluxo de água através da membrana. Estes canais são, também, de dimensões tais que podem atuar como peneiras moleculares, retendo os íons de sais pelo tamanho. Os íons de cloro e sódio hidratados possuem um diâmetro de 8 a 9 Å e a água 2,7 Å (AROUJALIAN *et al.*, 2011), enquanto os canais da zeólita utilizada, do tipo faujasita NaY, possuem o tamanho intermediário de 7,4 Å (Tabela 4.4). Isto que faz com que seja possível um

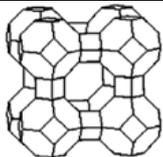
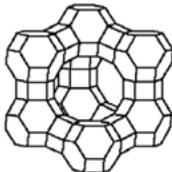
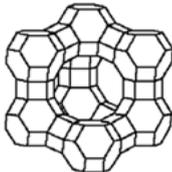
aumento da permeabilidade da água sem reduzir a rejeição de sais para uma boa faixa de concentração de partículas.

BUONOMENNA (2013) também afirma em seu trabalho que o principal mecanismo de separação em zeólitas ocorre devido a diferença de tamanho dos íons presentes na solução, onde os íons com menor raio hidratado difundem mais rapidamente através dos poros das zeólitas, enquanto os de tamanho maior difundem lentamente ou são barrados totalmente.

O aumento da permeabilidade das membranas pode estar ligado também a diminuição da densidade das mesmas, como já mostrado anteriormente, devido à rearranjos das cadeias poliméricas e ao aumento do volume vazio referente aos aglomerados de partículas, que facilitam a passagem da água.

A queda da rejeição observada para as concentrações mais elevadas ocorre, então, devido aos aglomerados de partículas, como visto nas imagens de microscopia, que formam canais não seletivos, permitindo a passagem de água e de sal sem distinção, além dos defeitos entre as partículas e o polímero.

Tabela 4.4 – Tipos de zeólitas e suas características (AROUJALIAN *et al.*, 2011).

<b>Tipo</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Tamanho de poro (Å)</b>	<b>Razão Si/Al</b>
NaA		4,2	1,0-1,5
NaX		7,4	1,0-1,5
NaY		7,4	2,5-3,0

Segundo KARIDURAGANAVAR *et al.* (2015), as zeólitas do tipo NaY são uma boa opção para aplicação em membranas, tendo em vista algumas de suas propriedades, como elevada superfície específica (acima de 1000 m<sup>2</sup>/g), elevado volume

de poros (30 % do volume total da zeólita), distribuição de tamanhos de poro uniforme e presença de grandes cavidades na estrutura da partícula.

HO *et al.* (2015) estudaram a adição de zeólitas do tipo NaY em membranas de poli(amida) sintetizadas via polimerização interfacial, conseguindo um aumento no fluxo de água de 0,95 para 1,78 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d, ou seja, a duplicação do fluxo permeado. A rejeição foi mantida acima de 98 %. Os autores também atribuem este resultado ao comportamento característico de peneiras moleculares das zeólitas, que permitem a passagem da água através dos seus poros, com menor resistência, e impedem a passagem dos sais, por exclusão de tamanho.

Enquanto isso, HOEK *et al.* (2013), em seus estudos, adicionaram zeólitas do tipo NaA em membranas de poli(amida) suportadas em poli(sulfona) e conseguiram um aumento de aproximadamente três vezes na permeabilidade das membranas, mantendo a rejeição praticamente constante. Os autores também atribuem o comportamento às características do tamanho dos poros das zeólitas. Com a adição de zeólitas no suporte de poli(sulfona) também detectaram a diminuição do efeito de compactação das membranas em longos períodos de operação. JEONG *et al.* (2007) incorporaram este mesmo tipo de zeólitas (NaA) em membranas de poli(amida) suportada em poli(sulfona), conseguindo um aumento de 1,8 vezes na permeabilidade da água sem afetar significativamente a rejeição aos sais.

AROUJALIAN *et al.* (2011) adicionaram zeólitas do tipo NaX em filmes finos de poli(amida) suportados em poli(étersulfona) e aumentaram a permeabilidade em 1,76 vezes, mantendo a rejeição praticamente constante. Os autores atribuem este comportamento a hidrofiliabilidade elevada das zeólitas NaX, que favorece a interação com a água, além dos seus canais internos. Quanto menor a relação Si/Al, maior a hidrofiliabilidade das zeólitas.

Um resumo dos estudos se encontra na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resumo dos principais trabalhos da literatura.

<b>Zeólita utilizada</b>	<b>Matriz polimérica</b>	<b>Aumento da permeabilidade</b>	<b>Rejeição</b>	<b>Referências</b>
NaY	Acetato de celulose	2,5 vezes	Acima 90 %	Este trabalho
NaY	Poli(amida)	2 vezes	Acima 98 %	HO <i>et al.</i> (2015)
NaX	Poli(amida)	1,6 vezes	Acima 90 %	AROIJALIAN <i>et al.</i> (2011)
NaA	Poli(amida)	3 vezes	Acima 90 %	HOEK <i>et al.</i> (2013)
NaA	Poli(amida)	1,8 vezes	Acima 90 %	JEONG <i>et al.</i> (2007)

Com o exposto na Tabela acima, pode-se concluir que as zeólitas são materiais potenciais para maximizar o desempenho de membranas poliméricas de osmose inversa. A diferença entre a estrutura dos poros e a hidroflicidade dos diferentes tipos de zeólitas não afeta tão significativamente o desempenho das membranas, contanto que o diâmetro dos poros seja menor do que o diâmetro dos solutos.

A Figura 4.23 apresenta a comparação do desempenho de todas as partículas nas membranas de osmose inversa estudadas neste trabalho. No desenvolvimento de novas membranas visa-se sempre caminhar no sentido do quadrante superior direito do gráfico de rejeição *versus* permeabilidade, onde as membranas apresentam elevadas rejeições a sais e altas permeabilidades para a água.

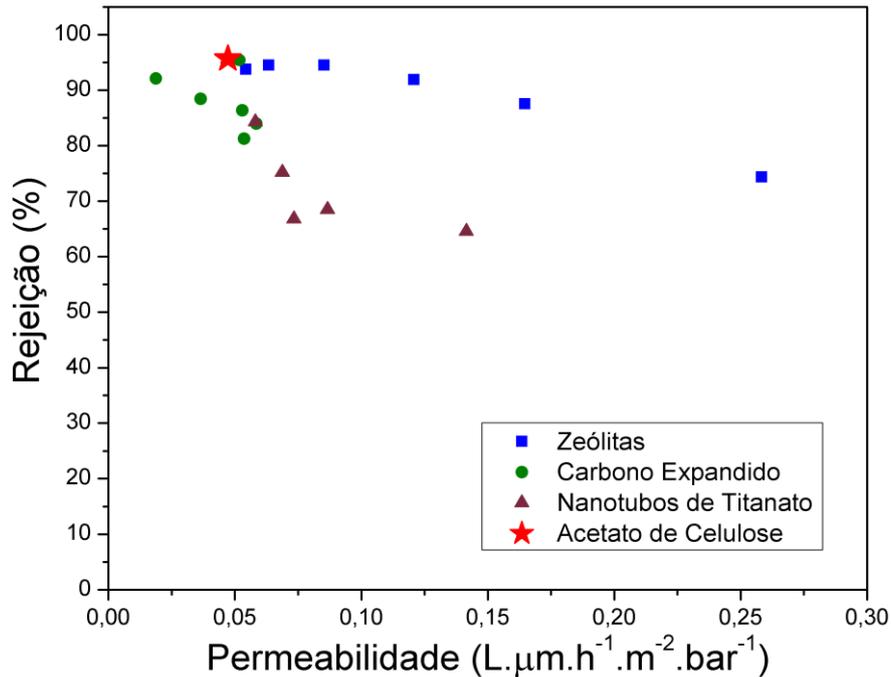


Figura 4.23 – Gráfico de permeabilidade *versus* rejeição para comparação entre as diferentes partículas.

Como já discutido anteriormente e resumido neste gráfico, as membranas de matriz mista de acetato de celulose com zeólitas apresentaram um comportamento superior a membrana de acetato de celulose pura e superior às demais partículas testadas, mostrando-se membranas potenciais para melhorar os sistemas de osmose inversa e integrar o grupo de membranas com desempenho elevado.

#### 4.4.2 Permeabilidade da água em testes de pervaporação

Os testes em sistemas de pervaporação visaram avaliar a permeabilidade à água das membranas com zeólitas com uma diferente força motriz atuando sobre elas. Na osmose inversa, a principal força motriz que faz com que a permeação ocorra é a diferença de pressão aplicada no sistema. Na pervaporação, a força motriz é a diferença de concentração de água nos lados da membrana, visto que de um lado ocorre a alimentação de água e, no outro lado, o permeado é vaporizado devido a aplicação de vácuo, eliminando a concentração de água na superfície da membrana.

A Figura 4.24 apresenta o resultado experimental e confirma o aumento da permeabilidade da água das membranas com zeólitas.

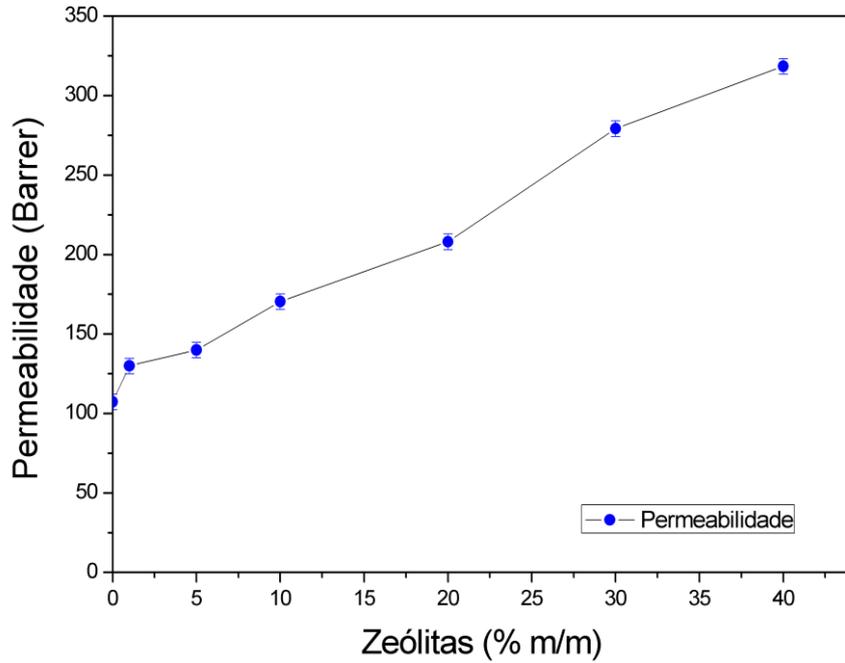


Figura 4.24 – Desempenho das membranas com diferentes cargas de zeólitas em sistema de pervaporação.

Neste sistema, a permeabilidade passou de 107,2 Barrer para 318,4 Barrer, com o maior percentual de zeólitas. Isto representa um aumento de quase três vezes na permeabilidade da membrana. Na pervaporação, o mesmo mecanismo de difusão atua sobre a membrana, ou seja, a difusão da água é favorecida através dos canais das zeólitas, que apresentam menor resistência ao escoamento, aumentando a permeabilidade.

Comparando o resultado com os obtidos pelos testes de osmose inversa (Figura 4.25), observa-se que o aumento da permeabilidade é mais expressivo em sistemas de osmose inversa.

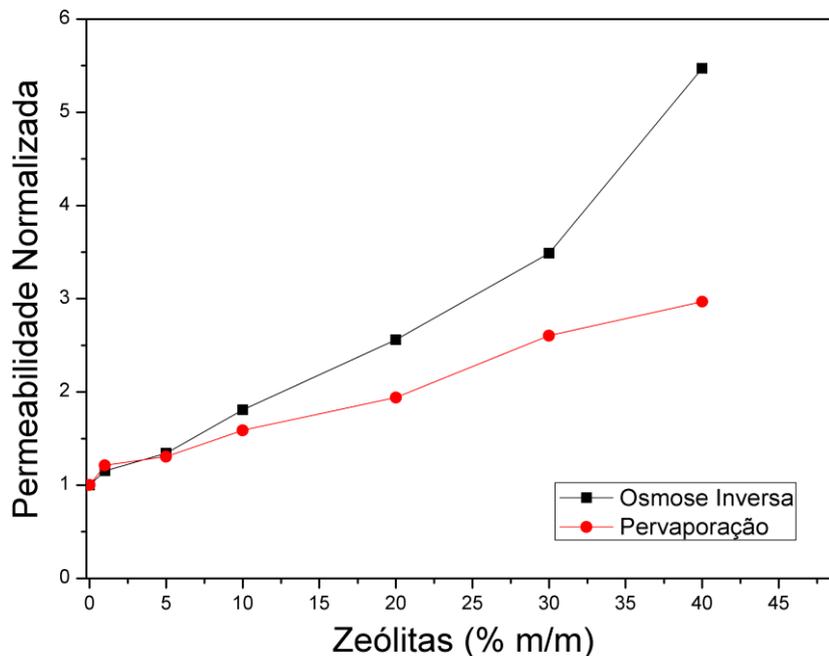


Figura 4.25 – Comparação das permeabilidades dos processos de osmose inversa e pervaporação das membranas com cargas de zeólitas.

Este resultado indica que a incorporação de zeólitas atua de forma mais significativa sobre a permeabilidade das membranas na osmose inversa do que no processo de pervaporação. Isto pode estar relacionado a alguma interação específica dos permeantes com as partículas nas diferentes forças motrizes atuando sobre elas. No caso da pervaporação, há uma variação abrupta no lado permeado, enquanto na osmose inversa ocorre o equilíbrio entre a membrana e a fase líquida a baixa pressão.

#### 4.5 Comparação dos resultados experimentais com o modelo de Maxwell

A comparação dos resultados experimentais com o modelo de Maxwell (Equação 2.6) foi feita apenas para as membranas com zeólitas, em virtude destas membranas terem apresentado melhor desempenho no processo e por termos uma sequência bem definida de percentuais de partículas adicionados.

Para aplicar o modelo e compará-lo aos dados experimentais, foi necessário obter o parâmetro  $P_d$ , permeabilidade da fase dispersa, na literatura. Devido a dificuldade de encontrar este parâmetro na literatura, principalmente para o tipo NaY, considerou-se o valor encontrado de 2,5 L.µm/h.m<sup>2</sup>.bar, que é a permeabilidade das zeólitas do tipo HS, que possuem um diâmetro de poro de 3,0 Å

(KAZEMIMOGHADAM, 2010). A permeabilidade da fase contínua é a da própria membrana de acetato de celulose pura, cujo valor obtido neste trabalho é de  $0,0472 \text{ L}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$ . Com estes dois parâmetros e com a fração volumétrica da fase dispersa variando de 0 a 0,4, pode-se obter a curva do modelo e compará-la com os resultados experimentais, apresentados na Figura 4.26 a seguir.

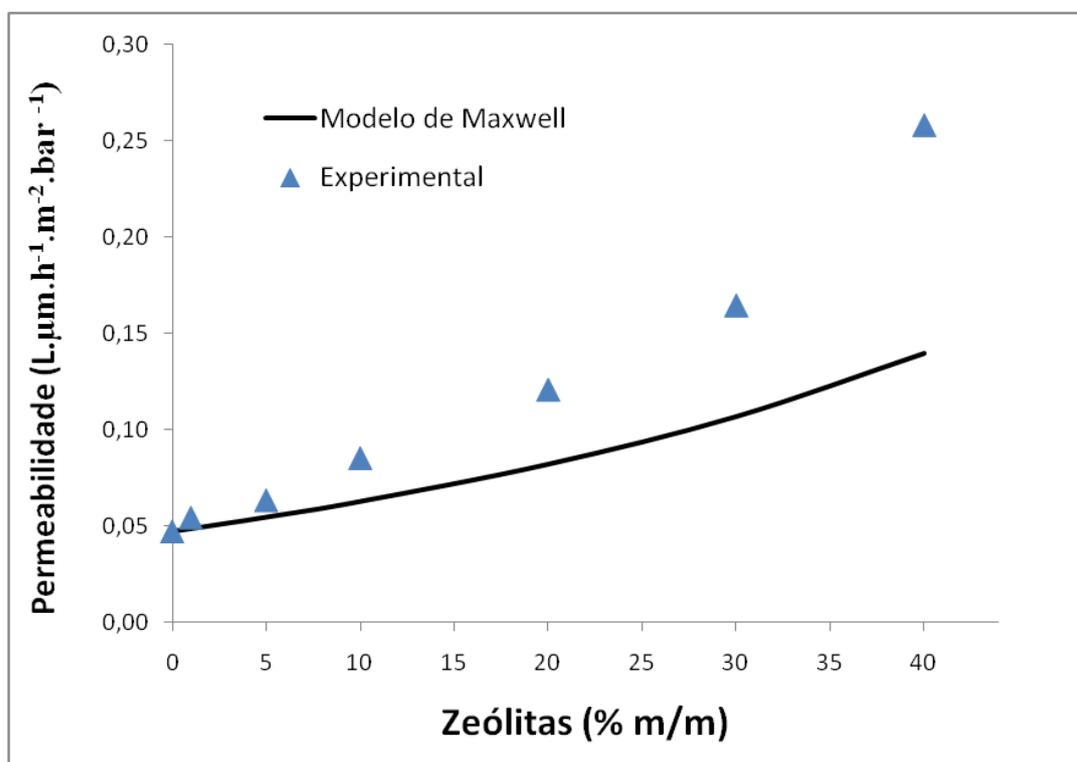


Figura 4.26 – Comparação do modelo de Maxwell com os resultados experimentais das membranas com zeólitas.

É possível observar que o modelo apresenta uma tendência semelhante aos dados experimentais, principalmente para baixos percentuais de partículas incorporadas. Para valores de fração volumétrica de partículas acima de 0,05 o modelo se afasta mais expressivamente dos resultados experimentais.

O afastamento da curva experimental da curva do modelo se deve ao fato do modelo não considerar os vazios formados por aglomerados de partículas e pela falta de afinidade polímero/partícula, que foram observados nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, principalmente para as membranas com 30 e 40 % de zeólitas.

Teoricamente, o modelo de Maxwell se adapta bem as membranas com uma fração volumétrica de partículas até 0,2 nas condições ideais do modelo. O fato de que o

modelo se ajustou apenas para as frações menores de 0,05 indica que podem estar ocorrendo situações não ideais já para as baixas frações adicionadas, como por exemplo, formação de aglomerados de partículas que não foram observadas nas microscopias de varredura, que podem estar aumentando a permeabilidade devido a caminhos preferenciais com menor resistência.

A principal limitação do modelo de Maxwell é não considerar as interações das partículas entre si, das partículas com o polímero e das partículas com os permeantes. Segundo SOUZA e QUADRI (2013), na maioria das membranas de matriz mista, estas interações são fortes e expressivas o suficiente para alterar as propriedades de solubilidade e difusividade dos permeantes. Além disto, o modelo não considera a distribuição de tamanho das partículas na matriz.

HUSSAIN e KÖNIG (2012) utilizaram o modelo de Maxwell para comparar os dados teóricos com os obtidos experimentalmente na permeação de CO<sub>2</sub> em uma membrana de poli(dimetilsiloxano) com diferentes percentuais de zeólitas. O modelo se adaptou aos dados experimentais apenas para frações abaixo de 0,3. A discrepância dos valores em elevadas concentrações, segundo os autores, também é devido a formação de fissuras entre polímero e partículas e a formação de aglomerados.

A fração volumétrica é um parâmetro mais crítico do que a permeabilidade das partículas. Portanto, investir em estudos para aumentar a fração da fase dispersa adicionada é válido, através de tratamentos superficiais das partículas para aumentar a dispersão, por exemplo.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho estudou-se a influência da adição de partículas inorgânicas no desempenho de membranas de osmose inversa. As partículas estudadas foram zeólitas do tipo NaY, nanotubos de titanato e carbono expandido. Com a finalização do estudo, pôde-se concluir que:

- A síntese das membranas é prejudicada quando se incorpora concentrações elevadas de partículas no polímero, pois as partículas tendem a formar aglomerados que alteram negativamente o desempenho das membranas no processo.
- A incorporação das partículas não alterou significativamente a hidrofiliicidade das membranas, podendo-se concluir que a hidrofiliicidade das partículas estudadas é semelhante à do acetato de celulose.
- O carbono expandido, em concentrações menores que 0,5 %, aumentou a permeabilidade da água de 0,047 para 0,059 L.µm/h.m<sup>2</sup>.bar, porém, para concentrações acima deste valor, ele acabou atuando como barreira, impedindo a passagem da água e, assim, diminuindo a permeabilidade da membrana.
- A incorporação de nanotubos de titanato apresentou um aumento de até 3 vezes da permeabilidade da membrana, porém observou-se uma queda significativa na rejeição ao NaCl.
- As zeólitas aumentaram efetivamente a permeabilidade da água, mantendo a rejeição elevada, apresentando-se como partículas promissoras para aplicação em membranas de osmose inversa para dessalinização.
- Os canais das partículas devem ser de tamanho ideal a ponto de permitir a passagem do permeante de interesse e reter o indesejado por exclusão estérica e/ou por forças de repulsão eletrostática.
- As zeólitas do tipo NaY apresentam canais de tamanho específico para a aplicação em dessalinização de água.
- A estrutura, hidrofiliicidade e composição química das partículas podem influenciar no desempenho das mesmas quando adicionadas em membranas.
- A pervaporação também pode ser usada para avaliar o efeito da adição de partículas na permeabilidade de água em membranas.

- O modelo de Maxwell se adapta melhor aos dados experimentais apenas para concentrações baixas de zeólitas na membrana, visto que, em concentrações maiores, ocorre a formação de aglomerados e de espaços vazios entre partículas e polímero, o que não é considerado pelo modelo.

Os resultados obtidos mostram a importância do estudo das membranas de matriz mista para otimizar os processos de osmose inversa, visando futuras aplicações comerciais desta tecnologia. O uso industrial destas membranas com desempenho elevado acarreta numa diminuição do custo de operação do processo de osmose inversa e, com isso, tende a aumentar a produção e a rentabilidade do processo.

O objetivo deste trabalho não foi superar o desempenho das membranas comerciais, mas sim avaliar a influência da adição de partículas nas propriedades de membranas de osmose inversa, visando uma aplicação futura destas partículas nas membranas comerciais já existentes.

Quanto a trabalhos futuros, sugere-se:

- Modificar a superfície das partículas utilizadas por tratamentos físico-químicos para conseguir uma melhor interação entre polímero e partícula, melhor dispersão das partículas na matriz e maior incorporação de partículas no meio.
- Testar diferentes partículas, preferencialmente porosas, para adicionar nas membranas.
- Testar diferentes concentrações de NaCl na solução de alimentação e diferentes pressões de operação.
- Desenvolver as membranas para aplicar em módulos de permeação de fibras-ocas ou espiral, avaliando a influência das condições hidrodinâmicas na permeação.
- Aprimorar o modelo de Maxwell para adaptá-lo as condições reais das membranas de matriz mista, tendo como parâmetros adicionais: volume dos macrovazios entre polímero e partículas, distribuição do tamanho de partículas na matriz, interações entre partículas e permeantes, entre outros.

## 6 REFERÊNCIAS

- ALANEZI, A.A.; ABDALLAH, H.; MOUSTAFA, A.F.; EL-SAYED, H.E.M. “Performance of a newly developed titanium oxide nanotubes/polyethersulfone blend membrane for water desalination using vacuum membrane distillation”, *Desalination*, v. 346, pp. 30–36, 2014.
- AL-KARAGHOULI, A.A.; KAZMERSKI, L.L. “Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, pp. 343–356, 2013.
- Ambiente Brasil. Redação Ambiente Brasil. “Dessalinização da água do mar”. 2011. Disponível em: <[http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos\\_agua\\_salgada/dessalinizacao\\_da\\_agua\\_do\\_mar.html](http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos_agua_salgada/dessalinizacao_da_agua_do_mar.html)>. Acesso em: 28/01/2015.
- ANA/MMA. Agência Nacional de Águas. Ministério do Meio Ambiente. “Água na medida certa – A hidrometria no Brasil”. Brasília: ANA/MMA, 2012.
- AROIJALIAN, A.; FATHIZADEH, M.; RAISI, A. “Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process”, *Journal of Membrane Science*, v. 375, pp. 88–95, 2011.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane technology and applications*. 2 Ed. California, John Wiley & Sons Ltd.
- BRIÃO, V. B.; MAGOGA, J.; HEMKEMEIER, M.; BRIÃO, E. B.; GIRARDELLI, L.; SBEGHEN, L.; FAVARETTO, D. P. C. “Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil”, *Desalination*, v. 344, pp. 402–411, 2014.
- BUONOMENNA, M.G. “Nano-enhanced reverse osmosis membranes”, *Desalination*, v. 314, pp. 73–88, 2013.

- 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*, v. 11, pp. 65-75, 2001.
- CHEW, J.; ZAMANI, F.; AKHONDI, E.; KRANTZ, W.B.; FANE, A.G. ‘Unsteady-state shear strategies to enhance mass-transfer for the implementation of ultrapermeable membranes in reverse osmosis: A review”, *Desalination*, v. 356, pp. 328–348, 2015.
- COMPESA. Companhia Pernambucana de Saneamento. “Tecnologia japonesa poderá ser usada na dessalinização da água de Noronha”. Nov., 2014. Disponível em: <<http://www.compesa.com.br/noticias/tecnologia-japonesa-podera-ser-usada-na-dessalinizacao-da-agua-de-noronha>>. Acesso em: 28/01/2015.
- CUNHA, V.S.; PAREDES, M.L.L.; BORGES, C.P.; HABERT, A.C.; NOBREGA, R. “Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling”, *Journal of Membrane Science*, v. 206, pp. 277–290, 2002.
- DUKE, M.; ZHU, B.; MYAT, D.T.; SHIN, J.W.; NA, Y.H.; MOON, I.S.; CONNOR, G.; MAEDA, S.; MORRIS, G.; GRAY, S. “Application of robust MFI-type zeolite membrane for desalination of saline wastewater”, *Journal of Membrane Science*, v. 475, pp. 167–174, 2015.
- DUMEE, L.; LEE, J.; SEARS, K.; TARDY, B.; DUKE, M.; GRAY, S. “Fabrication of thin film composite poly(amide)-carbon-nanotube supported membranes for enhanced performance in osmotically driven desalination systems”, *Journal of Membrane Science*, v. 427, pp. 422–430, 2013.
- GHAFFOUR, N.; MISSIMER, T. M.; AMY, G. L. “Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability”, *Desalination*, v. 309, pp. 197–207, 2013.
- Globo Comunicação. Globo Comunicação e Participação S.A. “Sistema de dessalinização da água já é usado em nove estados no Brasil”. Set, 2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/bom-dia-brasil/noticia/2014/09/sistema-de>

dessalinizacao-da-agua-ja-e-usado-em-nove-estados-no-brasil.html>. Acesso em: 28/01/2015.

HABERT, C. A.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., 2006, *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro: E-papers.

HAIDER, S.; AL-MUBADDEL, F.S.; AL-MASRY, W.; AL-ZEGHAYER, Y.; IMRAN, M.; HAIDER, A.; ULLAH, Z. “Engineered nanostructures: A review of their synthesis, characterization and toxic hazard considerations”, *Arabian Journal of Chemistry* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.09.010>.

HASSANAJILI, S.; MASOUDI, E.; KARIMI, G.; KHADEMI, M. “Mixed matrix membranes based on polyetherurethane and polyesterurethane containing silica nanoparticles for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gases”, *Separation and Purification Technology*, v. 116, pp. 1–12, 2013.

HO, W.S.W.; DONG, H.; ZHAO, L.; ZHANG, L.; CHEN, H.; GAO, C. “High-flux reverse osmosis membranes incorporated with NaY zeolite nanoparticles for brackish water desalination”, *Journal of Membrane Science*, v. 476, pp. 373–383, 2015.

HOEK, E. M. V.; JEONG, B. H.; YAN, Y.; SUBRAMANI, A.; HUANG, X.; HURWITZ, G.; GHOSH, A. K.; JAWOR, A. “Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 294, pp. 1–7, 2007.

HOEK, E. M. V.; PENDERGAST, M. T. M.; GHOSH, A. K. “Separation performance and interfacial properties of nanocomposite reverse osmosis membranes”, *Desalination*, v. 308, pp. 180–185, 2013.

HOEK, E. M. V.; WANG, J.; DLAMINI, D .S.; MISHRA, A. K.; PENDERGAST, M. T. M.; WONG, M. C. Y.; MAMBA, B. B.; FREGER, V.; VERLIEFDE, A. R. D. “A critical review of transport through osmotic membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 454, pp. 516–537, 2014.

- HUSSAIN, M.; KÖNIG, A. “Mixed-Matrix Membrane for Gas Separation: Polydimethylsiloxane Filled with Zeolite”, *Chem. Eng. Technol.*, v. 35, pp. 561–569, 2012.
- HUSSEIN, A.K. “Applications of nanotechnology in renewable energies — A comprehensive overview and understanding”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, pp. 460–476, 2015.
- JEONG, B.H.; HOEK, E.M.V.; YAN, Y.; SUBRAMANI, A.; HUANGA, X.; HURWITZ, G.; GHOSH, A.K.; JAWOR, A. “Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 294, pp. 1–7, 2007.
- JUNG, B; BAROÑA, G.N.B.; LIM, J.; CHOI, M. “Interfacial polymerization of polyamide-aluminosilicate SWNT nanocomposite membranes for reverse osmosis”, *Desalination*, v. 325, pp. 138–147, 2013.
- KALIAGUINE, S.; VINH-THANG, H. “Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review”, *Chemical Reviews*, v. 113, pp. 4980–5028, 2013.
- KARIDURAGANAVAR, M.Y.; PREMAKSHI, H.G.; RAMESH, K. “Modification of crosslinked chitosan membrane using NaY zeolite for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 94, pp. 32–43, 2015.
- KAZEMIMOGHADAM, M. “New nanopore zeolite membranes for water treatment”, *Desalination*, v. 251, pp. 176–180, 2010.
- KIM, S. G.; CHUN, J. H.; CHUN, B. H.; KIM, S. H. “Preparation, characterization and performance of poly(arylene ether sulfone)/modified silica nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination”, *Desalination*, v. 325, pp. 76–83, 2013.
- KOROS, W.J.; VU, D.Q.; MILLER, S.J. “Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves II. Modeling permeation behavior”, *Journal of Membrane Science*, v. 211, pp. 335–348, 2003.

- KOWALAK, S.; JANKOWSKA, A. “Transformation of zeolite structures during synthesis of ultramarine analogues”, *Eur. J. Mineral.*, v. 17, pp. 861-867, 2005.
- LI, C. J.; XU, G. R.; WANG, J. N. “Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations”, *Desalination*, v. 328, pp. 83–100, 2013.
- LIN, C.J.; SHIRAZI, S.; CHEN, D. “Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review”, *Desalination*, v. 250, pp. 236–248, 2010.
- LONSDALE, H. K.; MERTEN, U.; RILEY, R. L. “Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 9, pp. 1341-1362, 1965.
- LUZ, A.B. “Zeólitas: propriedades e usos industriais”. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
- MALAEB, L.; AYOUB, G. M. “Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review”, *Desalination*, v. 267, pp. 1–8, 2011.
- MANO, E.B.; MENDES, L.C., 1999, *Introdução a polímeros*, 2 Ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda.
- MATTIA, D.; LEE, K. P.; ARNOT, T. C. “A review of reverse osmosis membrane materials for desalination — Development to date and future potential”, *Journal of Membrane Science*, v. 370, pp. 1–22, 2011.
- MOHAMMAD, A. W.; NG, L. Y.; LEO, C. P.; HILAL, N. “Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review”, *Desalination*, v. 308, pp. 15–33, 2013.
- MIHINDUKULASURIYA, S.F.D.; LIM, L.T. “Nanotechnology development in food packaging: A review”, *Trends in Food Science & Technology*, v. 40, pp. 149-167, 2014.

- NAIR, S.; SINGH, T.; KANG, D.Y. “Rigorous calculations of permeation in mixed-matrix membranes: Evaluation of interfacial equilibrium effects and permeability-based models”, *Journal of Membrane Science*, v. 448, pp. 160–169, 2013.
- NICOLINI, J.V., 2013, “Biossensores baseados em nanotubos de titanato e peroxidase para detecção de peróxido de hidrogênio”. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PAD/MMA. Programa Água Doce. Ministério do Meio Ambiente. 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/programa-agua-doce>>. Acesso em: 28/01/2015.
- PARK, H.B.; GEISE, G.M.; SAGLE, A.C.; FREEMAN, B.D.; MCGRATH, J.E. “Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination”, *Journal of Membrane Science*, v. 369, pp. 130–138, 2011.
- PEÑATE, B.; RODRÍGUEZ, L. G. “Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology”, *Desalination*, v. 284, pp. 1–8, 2012.
- PERRY, H.R.; GREEN, D.W., 1999, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, 7 ed., New York: McGraw-Hill.
- RAHIMPOUR, A.; NIKSEFAT, N.; JAHANSHAH, M. “The effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application”, *Desalination*, v. 343, pp. 140–146, 2014a.
- RAHIMPOUR, A.; PEYKI, A.; JAHANSHAH, M. “Preparation and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes incorporated with hydrophilic SiO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Desalination*, (2014b), <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.025>
- RODRIGUES, A.; BRENHA, H. “Dessalinização é alternativa para abastecer nove Estados”. Set, 2014. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2014/09/1512290-dessalinizacao-e-alternativa-para-abastecer-9-estados.shtml>>. Acesso em: 28/01/2015.

- SMA/CPLEA. Secretaria do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental Estratégico e Educação Ambiental. “Zoneamento ecológico-econômico, Litoral Norte”. São Paulo : SMA/CPLEA, 2005.
- SOUZA, V.C.; QUADRI, M.G.N. “Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, pp. 683-700, 2013.
- Spectrum. Spectrum Laboratories. “The Fiber with the Competitive Edge!”. 2014. Disponível em: < <http://www.spectrumlabs.com/filtration/Edge.html>>. Acesso em: 28/01/2015.
- TEKIN, R.; BAC, N.; WARZYWODA, J.; SACCO JR, A. “Effect of reaction mixture composition and silica source on size distribution of zeolite X crystals”, *Journal of Crystal Growth*, v. 411, pp. 45–48, 2015.
- VATANPOUR, V.; ESMAEILI, M.; FARAHANI, M.H.D.A. “Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes”, *Journal of Membrane Science*, v. 466, pp. 70–81, 2014.
- ZAITSEV, S.Y.; SOLOVYEVA, D.O. “Supramolecular nanostructures based on bacterial reaction center proteins and quantum dots”, *Advances in Colloid and Interface Science* (2015), doi: 10.1016/j.cis.2015.01.006.
- ZHANG, L.; ZHAO, H.; QIU, S.; WU, L.; CHEN, H.; GAO, C. “Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes”, *Journal of Membrane Science*, v. 450, pp. 249–256, 2014.
- ZHENG, X.; CHEN, D.; WANG, Q.; ZHANG, Z., “Seawater desalination in China: Retrospect and prospect”, *Chemical Engineering Journal*, v. 242, pp. 404–413, 2014.
- ZHU, G.; BAO, M.; WANG, L.; WANG, M.; GAO, C. “Preparation of monodispersed spherical mesoporous nanosilica–polyamide thin film composite reverse osmosis

membranes via interfacial polymerization”, *Desalination*, v. 309, pp. 261–266, 2013.

## 7 ANEXOS

### ➤ Cálculo da pressão osmótica ( $\pi$ )

M = molaridade = 0,03422 mol/L

R = constante dos gases = 0,08314 L.bar/mol.K

$\beta$  = fator de correção para NaCl = 2

T = temperatura = 298,15 K

$$\pi = M \cdot R \cdot T \cdot \beta = 1,6967 \text{ bar}$$

Tabela 7.1 – Dados experimentais dos testes de osmose inversa e tratamento dos dados.

	Partícula (%)	V/t (L/h)	Rejeição (%)	$\Delta x$ ( $\mu\text{m}$ )	L/h.m <sup>2</sup>	L/h.m <sup>2</sup> .bar	L.um/h.m <sup>2</sup> .bar
<b>AC+CE</b>	0	0,000314	95,66	15	0,0891	0,00315	0,047
	0,01	0,000287	95,43	18	0,0814	0,00288	0,052
	0,05	0,000294	86,36	18	0,0834	0,00295	0,053
	0,1	0,000282	81,24	19	0,0800	0,00283	0,054
	0,5	0,000292	83,95	20	0,0828	0,00293	0,059
	1	0,000182	88,43	20	0,0516	0,00182	0,036
	5	0,000075		25	0,0213	0,00075	0,019
<b>AC+NT</b>	0	0,000314	95,66	15	0,0891	0,00315	0,047
	0,05	0,000322	84,32	18	0,0913	0,00323	0,058
	0,5	0,000381	75,23	18	0,1081	0,00382	0,069
	1	0,000385	66,82	19	0,1092	0,00386	0,073
	5	0,000376	68,55	23	0,1066	0,00377	0,087
	10	0,000523	64,55	27	0,1483	0,00524	0,142
<b>AC+ZE</b>	0	0,000314	95,66	15	0,0891	0,00315	0,047
	1	0,000319	93,75	17	0,0905	0,00320	0,054
	5	0,000372	94,49	17	0,1055	0,00373	0,063
	10	0,000448	94,53	19	0,1271	0,00449	0,085
	20	0,000548	91,88	22	0,1554	0,00549	0,121
	30	0,000657	87,56	25	0,1863	0,00658	0,165
	40	0,000991	74,38	26	0,2811	0,00993	0,258

Tabela 7.2 – Dados experimentais dos testes de pervaporação e tratamento dos dados.

	<b>Partícula (%)</b>	<b>V/t (L/h)</b>	<b>L/h.m<sup>2</sup></b>	<b>Δx (cm)</b>	<b>L.cm/h.m<sup>2</sup></b>	<b>P (Barrer)</b>
<b>AC+ZE</b>	0	0,00292	0,6437	0,0015	0,0010	107,3
	1	0,00312	0,6878	0,0017	0,0012	129,9
	5	0,00336	0,7407	0,0017	0,0013	139,9
	10	0,00366	0,8069	0,0019	0,0015	170,3
	20	0,00386	0,8510	0,0022	0,0019	208,0
	30	0,00456	1,0053	0,0025	0,0025	279,2
	40	0,00500	1,1023	0,0026	0,0029	318,4