

ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS POLÍMERICAS EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE CORANTE EMPREGADAS NO TINGIMENTO DE PELE DE PEIXE

F. A. LEITE¹, S. D. P. MASSOCHIN¹, L. D. FIORENTIN², A. N. MÓDENES²

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: fabioaugustoleite1995@gmail.com

RESUMO – A transformação da pele peixe em couro, gera elevadas quantidades de resíduos líquidos, que quando descartados sem o devido tratamento, causam sérios danos ao ecossistema. Desta forma, este trabalho teve como objetivo realizar o tratamento de duas soluções sintéticas de corante amarelo reativo e preto direto, empregados no tingimento da pele de peixe, utilizando o método de separação por membranas poliméricas. As membranas foram compostas dos polímeros polietersulfona (PES) e polisulfona (PSU) e sais (NaCl, KCl e CaCl₂), dissolvidos em N,N Dimetilformamida e confeccionadas pelo método de inversão de fases. Determinou-se a permeabilidade hidráulica com água (Mili-Q) e com soluções sintéticas de corante (50 ppm), bem como, o tamanho médio dos poros da membrana, a porcentagem de remoção do corante e o índice de *fouling*. Os resultados mostraram que todas as membranas apresentaram tamanho de poro médio igual a 50 Å, característicos de membranas de ultrafiltração. A membrana composta de 16,4% PSU, 5% PES e 3% KCl apresentou os maiores resultados em relação aos parâmetros avaliados para o corante amarelo reativo. Enquanto que a membrana a 16,4% PSU e 3% NaCl foi a que se sobressaiu para a solução do corante preto direto. Desta forma, a metodologia pode ser utilizada no tratamento dos corantes empregados no tingimento da pele de peixe.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento urbano tem acarretado um aumento na produção alimentícia no Brasil. Desta forma, uma enorme quantidade de água é utilizada, seja para produção de alimentos ou outros produtos quaisquer, com geração de elevadas quantidades de efluentes que podem contaminar o meio ambiente. Em muitos destes efluentes, há a presença de corantes facilmente identificados a olho nu (CHAGURI, 2010). Entre estes produtos está o curtimento e tingimento da pele de peixe.

O Brasil exige das indústrias, conforme norma CONAMA, de 1996 (nº20, de 18 de junho de 1996), que estes efluentes tenham tratamento prévio antes de serem descartados em vias pluviais, pois causam a diminuição da capacidade de aeração e impedem a penetração da luz solar nos rios e lagos (STREIT, 2011). Para o tratamento destes tipos de efluentes, diversas são as alternativas, tais como: precipitação química e processos de óxido-redução, lodo ativado, filtração e adsorção, o qual é o mais empregado na atualidade. Entretanto, tecnologias

limpas têm se destacado, como é o caso dos processos de separação por membranas (PALOMINO-ROMERO, et. al. 2011).

As membranas possuem a capacidade de controlar as taxas de transporte relativo a várias espécies presentes em um resíduo líquido, produzindo um permeado pobre em concentração de uma determinada espécie e um retentado com grandes concentrações da mesma espécie ou de outras (OURADI et al, 2014, HABERT et al., 2006). As membranas são classificadas segundo a sua composição e o método de atuação, que originam as membranas poliméricas e inorgânicas (BEZERRA, et. al.2014).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a confecção de membranas poliméricas de diferentes composições a partir da técnica de inversão de fases e aplicadas no tratamento de uma solução sintética de diferentes corantes empregada no tingimento de peles de peixe.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Composições das membranas

Com base em estudos realizados na literatura, optou-se por avaliar o comportamento dos polímeros polisulfona (PSU) e polietersulfona (PES), dissolvidos em N,N Dimetilformamida, juntamente com os cloreto de sódio, cálcio e potássio em diferentes composições, Tabela 1.

Tabela 1 – Composições das membranas poliméricas

Composição	PES (%)	PSU (%)	KCl (%)	NaCl (%)	CaCl ₂ (%)
M1	5	16,4	3	-	-
M2	-	16,4	3	-	-
M3	5	16,4	-	3	-
M4	-	16,4	-	3	-
M5	5	16,4	-	-	3

2.2. Confecção das Membranas Poliméricas e Módulo de Filtração

Preparou-se 30 mL de solução polimérica em um erlenmeyer na concentração desejada. Em seguida vedou-se o recipiente, submetendo-o a agitação, de 8 a 25 h, a 34 ± 2 °C. A solução permaneceu em repouso por 48 h. O espalhamento da solução foi realizado com auxílio de um bastão de vidro sobre uma placa de vidro que continha uma folha de poliéster com fios de nylon controlando a espessura. Em seguida a placa foi submersa em um recipiente com água Mili-Q por 4 h, sendo retirada em seguida para secagem por 24 h. O módulo de filtração é composto de uma célula em forma de cilindro (aço inoxidável), com volume aproximado de 300 mL, e força motriz dada por um cilindro de nitrogênio acoplado ao módulo, com válvula reguladora de pressão. A membrana é inserida na base do módulo e possui área útil filtrante de $2,5 \cdot 10^{-4}$ m². A alimentação é realizada de forma batelada e o permeado é coletado em intervalos de tempos pré-determinados.

2.4. Processo de Caracterização da Membrana

Compactação e pressão de operação: A compactação das membranas, se deu pela passagem de água Mili-Q durante 2 h a 1 bar. Em seguida, determinou-se a pressão de

operação (P_{op}) com água Mili-Q, em que se aumentou gradativamente a pressão (limite da célula 4 bar), até que o fluxo não variasse mais e com os dados dessa etapa determinou-se o fluxo limpo. O fluxo permeado foi calculado pela Equação 1, sendo a P_{op} determinada como sendo o maior valor de fluxo estabilizado obtido.

$$J = \frac{m_p}{\Delta t A} \quad (1)$$

Em que: J é o fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$), m_p a massa de permeado coletada no intervalo de tempo (kg), Δt a variação de tempo (h) e A , a área útil da membrana (m^2).

Passagem da solução de albumina bovina - BSA: Preparou-se a solução de albumina bovina (40 Å), a 600 ppm e passou-se pela membrana na P_{op} . Por meio da curva de calibração (210 nm), determinou-se a concentração do permeado e com uso das Equações 2 (LOWRY, et. al. 1951) e 3 (BASSETI, 2002) determinou-se o raio aparente de cada membrana.

$$C_R(\%) = \left(1 - \frac{C_{p,BSA}}{C_{C,BSA}} \right) 100 \quad (2)$$

$$C_R(\%) = \left(\frac{r_s}{r} \right) 100 \quad (3)$$

Em que: C_R é o coeficiente de retenção, $C_{C,BSA}$ é a concentração de moléculas presentes no concentrado/retentado (ppm), $C_{p,BSA}$ é a concentração de permeado (ppm), r_s é o raio médio do soluto (Å) e r é o raio médio dos poros da membrana (Å).

Soluções sintéticas de corante determinação do índice de *fouling*: Preparou-se uma solução sintética (50 ppm) empregando os corantes amarelo reativo e preto direto dissolvidos em água Mili-Q. Realizou-se a varredura do comprimento de onda e construiu-se a curva de calibração de cada um deles. Em seguida, passou-se a solução de corante em cada membrana na P_{op} , até fluxo constante. A concentração do permeado foi determinada, pela curva de calibração pré-determinada no comprimento de onda, 410 e 480 nm, para as soluções sintéticas do amarelo reativo e preto direto, respectivamente. Em seguida, passou-se água Mili-Q na mesma P_{op} até fluxo constante, determinando-se assim o *fouling*, Equação 4.

$$F(\%) = \left(\frac{J_{lim po} - J_{final - H_2O}}{J_{lim po}} \right) 100 \quad (4)$$

Em que: $F(\%)$ é percentual de índice de *fouling* (%), $J_{lim po}$ o fluxo permeado obtido com água Mili-Q na P_{op} ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$) e $J_{final-H_2O}$ o fluxo permeado obtido com água Mili-Q, após a passagem da solução de corante na P_{op} ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação da Pressão de Operação

Após a compactação de cada uma das membranas, procurou-se determinar a P_{op} com água Mili-Q. A Tabela 2 apresenta os fluxos permeados estabilizados em cada uma das pressões.

Tabela 2 – Pressão de operação com água Mili-Q

Composição	P=1,0 bar	P=2,0 bar	P=3,0 bar	P=4,0 bar
	J (kg h ⁻¹ m ⁻²)	J (kg h ⁻¹ m ⁻²)	J (kg h ⁻¹ m ⁻²)	J (kg h ⁻¹ m ⁻²)
M1	22,9	70,2	46,0	---
M2	20,6	30,1	9,6	---
M3	14,9	26,9	22,2	---
M4	15,3	11,3	---	---
M5	43,3	77,1	107,0	117,4

Observa-se na Tabela 2, que se tem um aumento gradativo do fluxo estabilizado em função da pressão, até se atingir o limite de pemeação de cada membrana. Desta forma, nota-se que para as membranas M1, M2 e M3 a P_{op} é 2 bar, enquanto que para M4 e M5, é 1 e 4 bar, respectivamente. Pode-se ainda perceber, que a membrana M5, possui o maior fluxo permeado e maior P_{op} entre as composições estudadas, possivelmente devido a influência do $CaCl_2$. Já para a membrana confeccionada com $NaCl$ (M4), se obteve os piores valores de fluxo e menor P_{op} . Vale ressaltar também, que o comportamento das curvas de fluxo permeado em função do tempo foram característicos dos processo de separação pro membrana, ou seja, iniciando com valores elevados e diminuindo com o tempo, até estabilização.

3.2. Determinação dos raios aparentes

A Tabela 3, apresenta o fluxo estabilizado para a albumina obtido na P_{op} de cada membrana, bem como a concentração final do permeado, com os valores dos raios aparentes, calculados por meio das Equações 2 e 3.

Tabela 3 – Raio médio dos poros das membranas

Composição	P_{op} (bar)	J (kg.h ⁻¹ m ⁻²)	$C_{p,BSA}$ (mgL ⁻¹)	C_R (%)	r (Å)
M1	2	20,8	126,1	79,0	50,6
M2	2	8,3	130,2	78,3	51,1
M3	2	17,7	123,3	79,4	50,3
M4	1	2,3	129,2	78,5	51,0
M5	4	20,6	126,8	78,9	50,7

Nota-se pela Tabela 3, que as membranas M1 e M5, obtiveram os maiores valores de fluxo permeado. Em termos de concentração final, a membrana M2, foi a que apresentou um leve aumento da remoção de cor em relação às demais. Entretanto, pode-se visualizar que apesar das diferentes concentrações empregando os três sais, a $C_{p,BSA}$ manteve-se praticamente constante para todas as membranas. Com a obtenção dos valores dos raios médios de cada membrana e com o auxílio de HABERT et. al., 2006, pode-se concluir que todas as membranas são classificadas como sendo de ultrafiltração, ou seja, membranas que

empregam gradientes de pressão entre 0,5-7 bar, com raios médios de poros 10 – 1000 Å, sendo indicada principalmente para processos de fracionamento e concentração de proteínas, recuperação de pigmentos e de óleos.

3.3. Passagem da Solução Sintética de Corante e Taxa de Fouling

Após submeter às membranas as soluções de corantes na P_{op} , determinou-se a porcentagem de remoção do corante (R%) e o cálculo do índice de *fouling* em cada membrana (Equação 4). Os resultados são ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Fluxos estáveis com soluções sintéticas e estudo do índice de *fouling*

Composição	Amarelo reativo		<i>fouling</i>		Preto direto		<i>fouling</i>	
	J (kg.h ⁻¹ m ⁻²)	R (%)	J _{final-H₂O} (kg.h ⁻¹ m ⁻²)	F (%)	J (kg.h ⁻¹ m ⁻²)	R (%)	J _{final-H₂O} (kg.h ⁻¹ m ⁻²)	F (%)
M1	40,2	7,1	44,5	30,7	45,4	56,3	55,7	26,8
M2	11,3	35,7	8,1	73,4	3,1	82,6	7,5	80,3
M3	63,7	47,1	20,8	19,6	56,4	84,8	22,9	18,3
M4	26,0	7,1	28,1	36,6	16,9	89,5	27,9	6,3
M5	156,8	27,9	108,0	11,1	77,9	45,9	177,6	31,3

Nota-se na Tabela 3, que os fluxos permeados com a solução do corante amarelo reativo obtiveram maiores remoções, quando comparados ao preto direto. As maiores remoções foram obtidas pelas membranas M3 e M4 para os corantes sintéticos, amarelo e preto, com remoções aproximadas de 50 e 90%, respectivamente. Em relação ao fluxo permeado com corante, as membranas de composição M5 e M3 apresentaram os maiores valores, sendo eles de aproximadamente 157 e 64 kg h⁻¹m⁻², para o amarelo reativo, respectivamente. Enquanto que para o corante preto, as maiores remoções também foram para as membranas M5 e M3, com fluxos de 78 e 56 kg h⁻¹m⁻², respectivamente.

Em relação ao estudo do índice de *fouling*, observa-se que os fluxos obtidos com o J_{final-H₂O} foram menores do que com o J_{limpo}, na mesma P_{op} e água Mili-Q, pois após a passagem da solução sintética dos corantes, se tem o entupimento dos poros das membranas. As composições que apresentaram os menores índices de *fouling* foram M5 e M3, com F(%) de 11,1 e 19,6%, para a solução sintética de amarelo reativo, respectivamente. Consequentemente, estas foram às membranas que apresentaram os maiores valores de fluxo permeado com o corante. Por sua vez, para a solução sintética do corante preto direto, as composições M4 e M3 demonstraram os melhores resultados, sendo eles 6,25 e 18,3% respectivamente.

No entanto, os resultados obtidos para o índice de *fouling* na membrana M2, mostraram-se mais significativo, com valores em torno de 73 e 80%, para ambas as soluções sintéticas trabalhadas. Pode-se notar ainda, que as membranas M1 e M5, apresentaram valores intermediários (aproximadamente 30%) somente para a solução sintética do corante preto direto. Para a reutilização das membranas, seria necessária a realização de limpeza química. Uma alternativa para o aumento do fluxo permeado principalmente com soluções de corante, seria uma mudança do método de filtração, para filtrações horizontais, em módulos capazes

de promover ao efluente altas velocidades tangenciais sobre a superfície da membrana, evitando assim o *fouling*, Degrémont (2007) e Oliveira (2010).

4. CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho, foi possível verificar que o processo de separação por membranas pode ser aplicado na remoção da coloração de soluções de corante empregados no tingimento de pele de peixe. Entre as composições estudadas, observou-se-se que houve uma maior remoção de cor da solução de corante preto direto, do que o amarelo reativo. As membranas M2 e M4 foram as que mais se destacaram, com remoções de 47 e 90%, para as soluções de corantes amarelo reativo e preto direto, respectivamente. A membrana M5 foi a que apresentou o maior valor de fluxo permeado com solução de corante ($156 \text{ kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$) e um baixo índice de *fouling*. Todas as membranas foram classificadas como sendo de ultrafiltração.

5. REFERÊNCIAS

- BASSETI, F. DE. J. *Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas*. 2002. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
- BEZERRA, E. B.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. *Obtenção e caracterização de membranas obtidas a partir de blendas poliméricas de poliamida 6. Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24, n. 3, p. 381-387, 2014.
- CHAGURI, M. P.; VIDOTTI, R. M. *Utilização de escamas e Eichhornia crassipes no tratamento de efluente de curtume de peles de tilápias*. Jaboticabal, 2010.
- DEGRÉMONT. *Water treatment handbook*. 7ª edição, Ed. Cedex: Degrémont 2007. Vol. 2.
- HABERT, S. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. COPPE/UFRJ, E-papers, Rio de Janeiro, 2006.
- LOWRY, O. H., ROSENBROUGH, N. J., FARR, L.; RANDALL, R. J. Protein Measure with the Folin Phenol Reagent. *Journal. Biological Chemistry*. v. 193, p. 265-275, 1951.
- OLIVEIRA, T. F. de. *Tratamento de água de abastecimento público por sistema de separação por membrana de ultrafiltração: estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista*. São Paulo – SP, 2010.
- OURADI, A.; NGUYEN, Q.T.; BENABOURA, A. *Polysulfone–AN69 blend membranes and its surface modification by polyelectrolyte-layer deposit—Preparation and characterization*. *Journal of Membrane Science* 454 (2014) 20-35.
- PALOMINO-ROMERO, Joel A., LEITE, Otávio M., EGUILUZ, Katlin I. Barrios, SALAZAR-BANDA, Giancarlo R., SILVA, Daniel P., CAVALCANTI, Eliane B.. *Tratamento dos efluentes gerados na produção de biodiesel*. Ed. Química Nova, 2011.
- STREIT, K. F.; FERREIRA, J. Z. *Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise*. Porto alegre – RS, 2011.