

Membrane compozite pe bază de nanomateriale noi din clasa MCM-41 modificate cu metale și SAPO cu aplicații în depoluarea apelor uzate

GABRIELA PĂUN ROMAN¹, VIORICA PÂRVULESCU², GABRIEL LUCIAN RADU³, BAO-LIAN SU⁴

¹ Institutul Național de Cecetare-Dezvoltare pentru Științe Biologice, Centrul de Bioanaliză, Splaiul Independenței Nr.296, 060031, Bucharest, Romania

² Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I. G. Murgulescu", Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

³ Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Splaiul Independenței, Nr. 313, 060042, București, România

⁴ The University of Namur (FUNDP), Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, ISIS, 61 rue de Bruxelles, B-50, Namur, Belgium

Composite membranes have been prepared by VCo-MCM-41, Mn-MCM-41, Co-MCM-41 and Co-SAPO dispersion into a PSF solution, by phase inversion method. Inorganic nanomaterials were synthesized by hydrothermal treatment. The microporous structure of the composite membrane was quantitatively investigated by scanning electronic microscopy SEM and quantitatively through determining minimum, maximum and mean pore size and also the surface density of pores. Permeation and catalytic properties of the composite membranes were tested for purification of the waste water. Composition of the waste water after permeation through membranes shows a good separation and activity for sulfides (reduction degree of over 93,7%).

Keywords: composite membrane, nanomaterials, VCo-MCM-41, Mn-MCM-41, Co-MCM-41, Co-SAPO, waste water

În ultimii ani, un interes deosebit îl prezintă sinteza de noi nanomateriale cu proprietăți necesare aplicațiilor în protecția mediului. O astfel de categorie sunt materialele nanoporoase de tip site moleculare (ex. zeoliți, MCM-41, MCM-41 cu metale încorporate în moleculă, SAPO cu diferite metale incluse în moleculă etc.), care prezintă proprietăți catalitice [1]. Imobilizarea ionilor metalelor tranziționale active catalitic, a lărgit în ultimii ani aplicațiile acestor tipuri de compuși.

Membranele pe bază de matrici polimerice cu nanomateriale incluse prezintă proprietăți net îmbunătățite comparativ cu membranele polimerice [2-6].

Calitatea apelor este condiționată în prezent de eficacitatea procedeele de epurare a apelor uzate și impune dezvoltarea unor tehnici noi, performante, de îndepărtare a impurităților fizico-chimice din apele reziduale. Aplicarea proceselor membranare pentru purificarea apelor uzate dintr-o serie de ramuri industriale (alimentară, textilă, chimică, petrochimică, metalurgică, pielărie etc.) s-a dovedit mai economică și mai eficace decât utilizarea tehnologiilor clasice de epurare, de aceea procedeele membranare au fost aplicate, la nivel pilot într-o serie de țări puternic industrializate (Franța, SUA și Finlanda) pentru depoluarea apelor uzate provenite din diferite ramuri industriale [7-9].

Lucrarea de față prezintă procedeul de obținere a unor membrane compozite din soluții de polisulfonă în care au fost dispersate nanomateriale de tipul VCo-MCM-41, Mn-MCM-41, Co-MCM-41 și SAPO-Co. Membranele obținute au fost utilizate pentru îndepărtarea sulfurilor din ape uzate.

Partea experimentală

Procedeul de lucru utilizat pentru obținerea membranelor compozite cu nanomateriale incluse în

soluția polimerică a fost inversia de fază, tehnica imersie-precipitare, ca agent de coagulare folosindu-se apa deionizată cu o conductivitate de cca. 10 μ S.

Membranele compozite au fost preparate prin dizolvarea polisulfonei de tip ULTRASON-S3010 (concentrație 10%) în N-metilpirolidonă (NMP) în care s-a adăugat și nanomaterialul selectat, în procent masic de 2%, soluția menținându-se permanent sub agitare. În soluția polimerică s-a introdus polivinilpirolidona (PVP) 2%, ca aditiv pentru creșterea viscozității soluției.

Compușii anorganici VCo-MCM-41, Mn-MCM-41 și Co-MCM-41 au fost obținuți din silicat de sodiu prin sinteză directă în prezență de hexadecil-trimetil amoniu bromidă (surfactant) și tetrametil hidroxid de amoniu (electrolit), ca metale sursă utilizându-se nitratul de metal hidratat [10].

Sinteza compusului SAPO-Co a fost realizată prin tratament hidrotermal. Sursele de aluminiu, silice și fosfor au fost aluminiu izopropoxid, tetraetil ortosilicat sau silicat de sodiu și acid fosforic. Cobaltul a fost încorporat în moleculele de SAPO prin sinteză directă în prezență de amine (dipropilamină, tripropilamină și trioctilamină) [11].

Etalarea soluției de polimer în care a fost dispersată și pudra anorganică s-a realizat cu ajutorul unui trăgător ("doctor blade") cu o deschidere a fantei de 400 mm, la temperatura și umiditatea mediului ambiant.

În cadrul acestei lucrări au fost preparate următoarele membrane compozite:

- M1 : PSF + PVP + VCo-MCM-41;
- M2 : PSF + PVP + Mn-MCM-41;
- M3 : PSF + PVP + Co-MCM-41;
- M4 : PSF + PVP + SAPO-Co.

Membranele compozite obținute au fost caracterizate prin determinarea structurii microporoase și a caracteristicilor de curgere. Structura microporoasă a fost

Tabelul 1
CARACTERISTICILE STRUCTURALE ȘI HIDRODINAMICE ALE MEMBRANELOR
COMPOZITE PE BAZĂ DE NANOMATERIALE

Tip membrană	d_{min} μm	d_{max} μm	$d_{med.}$ μm	Nr.total pori/cm ² x(10 ⁻¹¹)	Flux AD L/m ² h
M1	0,091	0,253	0,239	5,35	512
M2	0,091	0,304	0,296	1,32	583
M3	0,207	0,493	0,416	6,3	696
M4	0,319	0,382	0,376	3,2	627

pusă în evidență calitativ prin microscopie electronică SEM utilizând un aparat Jeol JSM 5600 LV Scanning Electron Microscope și cantitativ prin determinarea diametrului minim, maxim, mediu și a numărului total de pori, utilizând aparatul COULTER POROMETER.

Caracteristicile hidrodinamice, date de fluxul normalizat de apă distilată (flux determinat la presiunea standard de 1 bar), au fost obținute cu ajutorul modulului tip CELFA MEMBRANE SYSTEME, ale cărui caracteristici constructive și funcționale sunt următoarele: suprafața membranașă activă: 15 cm²; circulația lichidului: tangențială, cu viteză variabilă; turația motorului: 0 - 6000 rpm; volumul util al rezervorului: 500 mL; presiunea de lucru: 0 - 6 bar.

Permeabilitatea și selectivitatea membranelor compozite pe bază de nanomateriale au fost testate la depoluarea apelor uzate provenite din industria pielăriei.

Rezultate și discuții

Caracteristicile structurale și hidrodinamice ale membranelor compozite preparate sunt prezentate în tabelul 1.

Datele prezentate pun în evidență modificarea caracteristicilor hidrodinamice ale membranelor compozite prin scăderea drastică a fluxului de apă distilată, comparativ cu membranele polimerice cu diametre similare ale porilor (la membranele de microfiltrare obținute numai din polisulfonă, fluxul normalizat de apă distilată este de peste 1000 L/m²h). Din punct de vedere structural, membrana compozită obținută prin dispersarea SAPO-Co în soluția polimerică (M4) are pori cu valori ale diametrelor minim (d_{min}) și maxim (d_{max}) foarte apropiate, astfel că distribuția Gaussiană a porilor după diametru este foarte îngustă.

Distribuția nanomaterialelor anorganice în masa de polimer a fost urmărită prin microscopia electronică SEM. Microgramele prezentate (fig. 1- 4) pun în evidență, pe de o parte structura asimetrică a membranei cu existența distinctă a celor 2 straturi componente (strat activ dens cu o grosime de 10-20 mm și strat macroporos cu o grosime de 150-200 mm), iar pe de altă parte dispersia relativ uniformă a compușilor anorganici în stratul activ, în cazul tuturor membranelor compozite obținute. De asemenea, toate cele patru micrograme cu vedere transversală a membranelor (fig.1b, 2b, 3b și 4b) pun în evidență fixarea nanomaterialelor anorganice în pereții porilor membranelor compozite preparate.

Pentru testarea eficienței de separare a membranelor compozite s-a utilizat apă provenită din industria pielăriei, de la secția de cenușărire, având ca impurități principale sulfurile.

Apa reziduală a fost analizată înainte și după trecere prin membranele compozite din punct de vedere al îndepărtării sulfurilor. Pentru determinarea concentrațiilor acestor impurificatori a fost stabilită o metodă

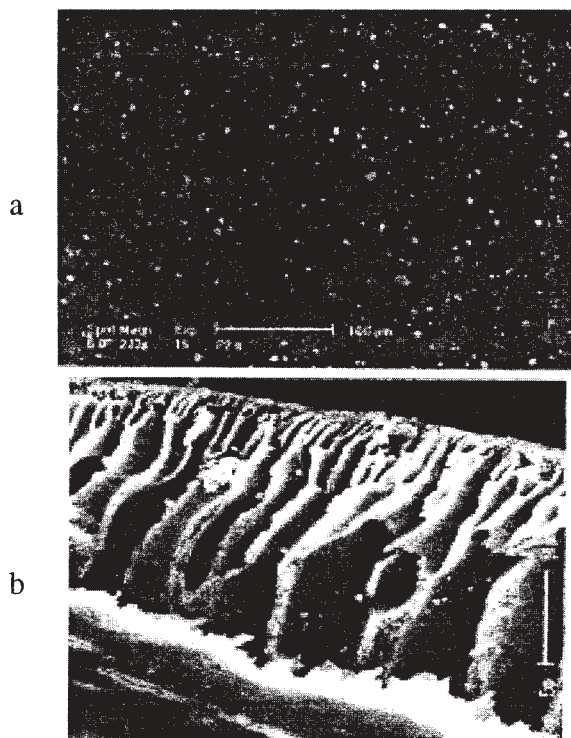


Fig.1 Micrograma membranei M1: a) vedere pe suprafața membranei; b) vedere transversală

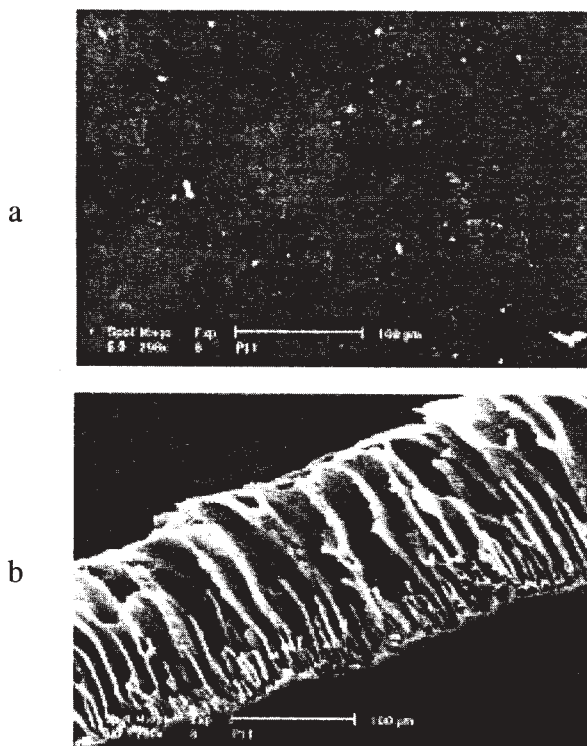


Fig.2 Micrograma membranei M2: a) vedere pe suprafața membranei; b) vedere transversală

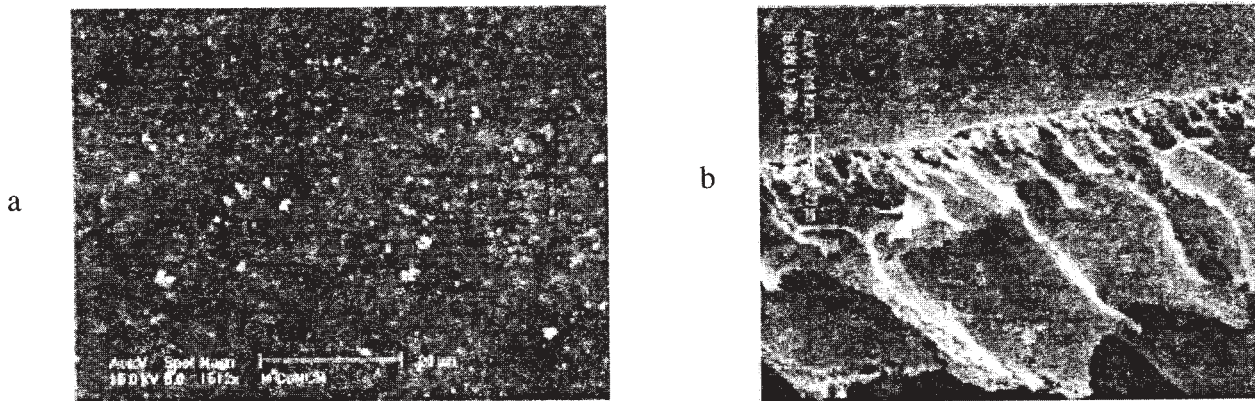


Fig.3 Micrograma membranei M3: a) vedere pe suprafața membranei; b) vedere transversală

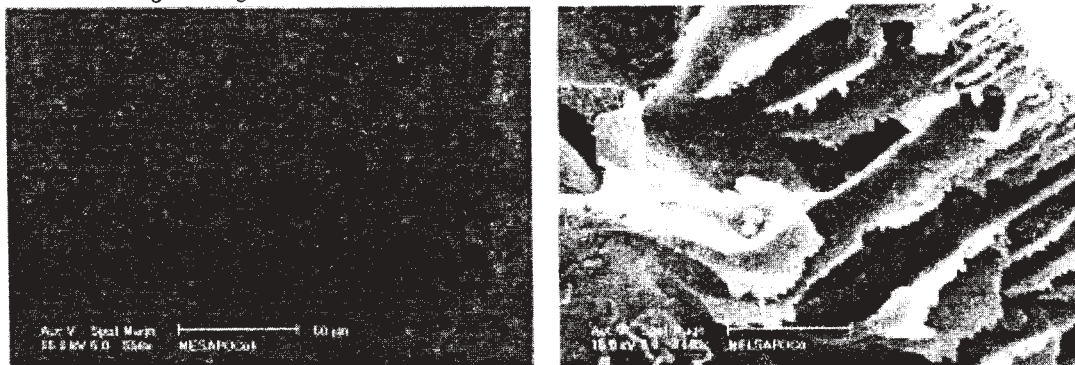


Fig.4 Micrograma membranei M4: a) vedere pe suprafața membranei; b) vedere transversală

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE OBTINUTE LA PRELUCRAREA APEI UZATE CU UN CONȚINUT RIDICAT ÎN SULFURI PRIN CELE 2 TIPURI DE MEMBRANE ORGANIC-ANORGANICE SELECTATE

Tip membrană	Absorbanță	Concentrație, mg/L	Retenție, %	Flux apă uzată L/m ² h
apă inițială	1,2843	7,99	-	
M1	0,0868	0,4634	94,20	258
M2	0,0832	0,4513	94,35	291
M3	0,0957	0,4932	93,83	434
M4	0,0984	0,4985	93,76	362

spectrometrică. S-a folosit pentru aceasta un spectrofotometru GBC, model 918 utilizând cuve de cuarț cu grosimea de strat de 1 cm în domeniul vizibil. Pentru trasarea curbei de etalonare s-a utilizat un martor obținut la nivel de laborator, având o concentrație inițială în sulfuri de 8 mg/L (concentrație frecventă în apele uzate provenite din industria pielăriei, deversate în canalizare), din care au fost făcute mai multe diluții, iar lungimea de undă la care s-au făcut citirile a fost de 579,88 nm (fig. 5).

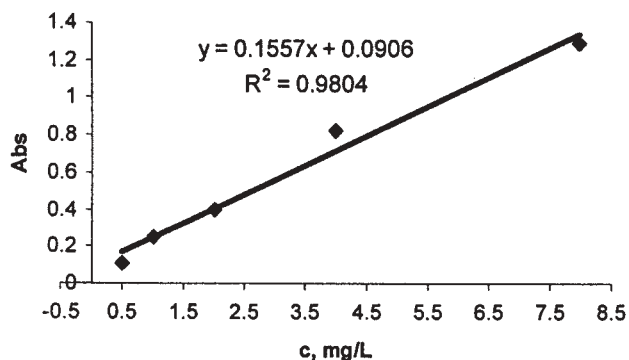


Fig. 5 Curba de etalonare pentru determinarea concentrației de sulfuri

Rezultatele experimentale obținute după purificarea apei uzate cu un conținut ridicat în sulfuri sunt prezentate în tabelul 2.

Se observă o scădere semnificativă a fluxului de apă prin membrană obținut în cazul apelor uzate prelucrate comparativ cu cel pentru apă distilată, lucru explicabil prin încărcarea mare cu impurificatori fizico-chimici ai apelor uzate prelucrate.

Conform datelor din tabelul 2 se observă că retențiile sulfurilor sunt de peste 93,7%, ceea ce demonstrează eficacitatea membranelor compozite testate pentru reducerea valorilor acestei categorii de impurități sub valorile limită acceptate de standardul în vigoare - Normativul NTPA-002/2005 privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare (valoare maximă admisă pentru sulfuri: 1 mg/L).

Membranele compozite se colmatează după prelucrarea unei anumite cantități de ape uzate (cantitate care depinde de gradul de încărcare al apelor prelucrate), fapt observabil prin scăderea debitului de apă chiar în condițiile creșterii presiunii de lucru la 2-3 bar. La scăderea considerabilă a debitului (sub 50% din valoarea inițială) se decolmatează

membranele prin spălare inversă cu apă distilată. Aplicând acest mod de lucru se prelungeste timpul de utilizare a membranelor până la 6 luni.

Concluzii

Membranele compozite au fost preparate prin dispersarea nanomaterialelor din clasa MCM-41 modificate cu metale și SAPO-Co într-o soluție polimerică, utilizând procedeul inversiei de fază, tehnica imersie-precipitare. Aceste membrane sunt rezistente din punct de vedere mecanic și prezintă o dispersie omogenă a compusului anorganic în filmul polimeric, demonstrată prin microscopie electronică.

În cazul tratării apelor uzate cu un conținut ridicat în sulfuri s-au obținut retenții de cca. 94% pentru toate tipurile de membrane compozite realizate, ceea ce a demonstrat faptul că membranele au un grad ridicat de selectivitate și retenție pentru compușii cu sulf.

Lucrarea a fost finanțată parțial din proiectul nr.102/2006 - Program Nucleu Biostar.

Bibliografie

1. PÂRVULESCU, V., ANASTASESCU, C., SU, BAO-LIAN, J. of Molecular Catalysis. A: Chemical, **211**, 2004, p. 143

2. DOTREMONT, C., GOETHAERT, S., VAN DECASTEELE, C., Desalination **91**, 1993, p.177

3. KWAK SY, KIM SH, KIM SS., Environ Sci Technol., **35**, nr. 11, 2001, p. 2388

4. PÂRVULESCU, V., BUHOCI, L., ROMAN, G., ALBU, B., POPESCU, G., J. Separation and Purification Technology **25**, 2001, p. 25

5. AERTS, P., VAN HOOFF, E., LEYSEN, R., VANKELECOM, I.F.J., JACOBS, P.A., J. Membr. Sci., **176**, 2000, p.636

6. YANAN YANG, PENG WANG, QINGZHU ZHENG, J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **44**, Issue 5, 2005, p. 879

7. PÂRVULESCU, V., TĂBLEȚ, C., ROMAN, G., ALBU, B.G., POPESCU, G., SU, B.L., Proceeding of EUROPACAT 6, sept. 2003, Innsbruck, Austria

8. PÂRVULESCU, V., ROMAN, G., SOMACESCU, S., SACALINE, E., GARGANCIUC, D., BĂTRÎNESCU, GH., ALBU, B. G., SU, B. L., Proceeding of 6th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, ICCMR-6, July, 2004, Lahnstein, Germany.

9. ROMAN, G., BĂTRÎNESCU, GH., GARGANCIUC, D., PÂRVULESCU, V., TĂBLEȚ, C., ALBU, B.G., J. of the Rom. Colloid and Surface Chemistry Association, **5**, nr.1-2, 2005, p.43

10. PÂRVULESCU, V., PÂRVULESCU, V.I., SACALIUC, E., ANASTASESCU, C., SU, BAO-LIAN, International Symposium of Catalytic Processes on Advanced Micro - and Mesoporous Materials September 2-5, 2005, Nessebar, Bulgaria

11. PARVULESCU, V., ANASTASESCU, C., CONSTANTIN, C., SU, BAO-LIAN, Catalysis Today, **78**, 2003, p. 477

Intrat în redacție: 23.03.2006