



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MICRO
E ULTRAFILTRAÇÃO COMERCIAIS PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Natália de Camargo Lima Beluci
Engenheira de Alimentos, UEM, 2010
Mestre em Engenharia Química, UEM, 2013

Orientadora: Professora Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Coorientadora: Professora Dr^a. Rosangela Bergamasco

Maringá – PR

Abril 2019



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MICRO
E ULTRAFILTRAÇÃO COMERCIAIS PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Natália de Camargo Lima Beluci

Engenheira de Alimentos, UEM, 2010

Mestre em Engenharia Química, UEM, 2013

Orientador: Professora Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosangela Bergamasco

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de na área de Gestão, Controle e Preservação Ambiental.

Maringá – PR

Abril 2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

B453m Beluci, Natália de Camargo Lima
Modificação e caracterização de membranas de micro e ultrafiltração comerciais para remoção de contaminantes em soluções aquosas / Natália de Camargo Lima Beluci. -- Maringá, PR, 2019.
125 f.: il. color.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira.
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Rosangela Bergamasco.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Biopolímeros. 2. Moringa oleifera. 3. Óxido de grafeno. 4. Dióxido de titânio. I. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, orient. II. Bergamasco, Rosangela, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 668.9

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

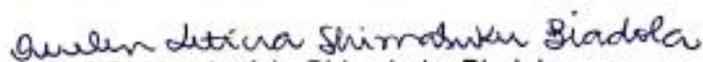
Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Natália de Camargo Lima Beluci perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 25 de abril de 2019.

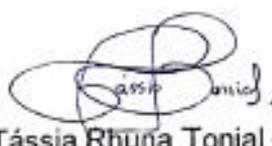
COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Presidente/Orientador

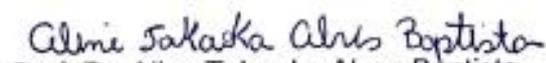


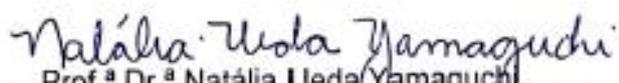
Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco
Coorientadora


Dr.^a Quelen Leticia Shimabuku Biadola
Membro



Dr.^a Tássia Rhuna Tonial dos Santos
Membro


Prof. Dr. Aline Takaoka Alves Baptista
Membro


Prof.^a Dr.^a Natália Ueda Yamaguchi
Membro

AGRADECIMENTOS

À toda minha família por me apoiar e me dar suporte para que eu pudesse trilhar o caminho que escolhi seguir.

Ao meu “namorado” Lucas Bonfim por me suportar durante tantos momentos de grande ansiedade vividos ao decorrer da tese. Mas acima de tudo, agradece-lo pelo apoio, incentivo e ajuda prestados durante todo o período.

À minha orientadora Angélica Vieira por me apoiar, incentivar e me auxiliar, dando suporte e aconselhamento necessário.

À minha coorientadora Rosangela Bergamasco por ter me recebido de braços abertos no LGCPA, por ter me apoiado e me incentivado durante toda a pesquisa, além de me ajudar a conseguir me enviar para que eu fizesse parte da minha pesquisa em Portugal.

Aos professores Marcos de Souza e Flávio Faria por terem compreendido minha decisão em mudar de tema, após 1 ano de início do doutorado.

A professora Maria Teresa Amorim, da Universidade do Minho em Portugal, por me receber em seu laboratório e por me nortear no trabalho desenvolvido.

A todos amigos que o doutorado me trouxe, em especial à Renata Vicentino, Gimerson Weigert, Natália Homem e Livia Moretti, por estarem sempre presentes. A todos os demais colegas e amigos de mestrado e doutorado do laboratório LGCPA que estiveram juntos no dia a dia de trabalho e fizeram a jornada mais leve.

A todos os docentes, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, que contribuíram para minha formação acadêmica.

À agência brasileira de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro prestado por meio da concessão de bolsas de estudo.

Aos membros da banca avaliadora por terem aceitado o convite para participar da correção e avaliação deste trabalho de pesquisa.

Por fim, a todos que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

“Remember to look up at the stars and not down at your feet. Try to make sense of what you see and wonder about what makes the Universe exist. Be curious. And however difficult life may seem, there is always something you can do and succeed at. It matters that you don't just give up. ”

Stephen Hawking

MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO COMERCIAIS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS

AUTOR: Natália de Camargo Lima Beluci

ORIENTADOR: Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Exame de Defesa de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Avenida Colombo 5790, Bloco D90 - sala 109; CEP: 87020- 900 Maringá – PR, Brasil, defendida em 25 de Abril de 2019, 125 p.

RESUMO

Muitos esforços têm sido realizados para minimizar o efeito poluente de águas residuais contendo corantes e herbicidas que são potencialmente tóxicos ao ambiente e ao homem. Entre as técnicas de tratamento, se sobressaem os de separação com membranas modificadas. Esta pesquisa desenvolveu processos de modificação de membranas pelas técnicas de filtração assistida por pressão e por imersão, visando melhorar a seletividade e diminuir a incrustação das membranas modificadas para melhorar a remoção de contaminantes. O trabalho foi realizado em três etapas, nas quais duas modificações foram propostas. Na primeira etapa, foram modificadas membranas comerciais de polietersulfona de microfiltração com soluções de ácido sulfúrico, biopolímero proteico extraído da *Moringa oleifera* Lam e óxido de grafeno. O efeito destes agentes sobre a morfologia e desempenho das membranas modificadas foi estudado por meio da avaliação da permeabilidade, remoção do corante azul de metileno e parâmetros relacionados à incrustação. Todas as membranas modificadas apresentaram baixos níveis de incrustação irreversível (menor que 10,55%) e alta retenção do corante, que atingiu uma remoção de até 96,73%. Na segunda etapa, a mesma metodologia, com pequenas alterações, foi aplicada para modificar membranas comerciais de polietersulfona de ultrafiltração. A membrana de ultrafiltração com melhor resultado alcançou remoção de amarelo tartrazina de 70,61% e de Diuron de 55,98%. A partir desta membrana, a metodologia aplicada na fase da sulfonação foi alterada, passando a ser por imersão, ao invés de filtração pressurizada. As membranas produzidas pelo método híbrido apresentaram melhor remoção do Diuron (70,85%), do que do amarelo tartrazina (43,21%), em virtude das novas características

da membrana e também dos contaminantes testados. As duas etapas da modificação I produziram membranas de excelentes propriedades anti-incrustantes e desempenho superior às membranas puras. Na terceira etapa foi avaliada a associação de dois métodos: coagulação/floculação (utilizando extrato salino proteico de sementes de *Moringa oleifera*) com posterior ultrafiltração em membranas modificadas com dióxido de titânio para remoção de corante reativo preto 5 em solução aquosa. A eficiência do processo híbrido foi avaliada pela remoção da concentração do corante e da cor aparente, além dos parâmetros de incrustação. Os processos quando aplicados separadamente apresentaram desempenho insatisfatório. No entanto, após a coagulação/floculação e subsequentemente filtração em membranas modificadas, 100% de remoção foi alcançada para a concentração de corante e cor aparente. As membranas modificadas melhoraram substancialmente os fluxos de permeado. Por exemplo, após coagulação/floculação, o fluxo de corante para membrana modificada aumentou cerca de 49% em comparação com o fluxo na membrana pura. De acordo com estes resultados, a combinação de métodos foi capaz de remover efetivamente o corante, além de melhorar os fluxos de permeado e manter incrustações em níveis baixos. As membranas de micro e ultrafiltração foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contato, entre outras que comprovaram a eficácia das modificações propostas. Diante dos resultados obtidos, verifica-se que as modificações desenvolvidas neste estudo produziram membranas com bom desempenho e seletividade, que podem ser aplicadas como uma técnica promissora no tratamento de soluções aquosas contendo corantes e herbicidas.

Palavras-chave: biopolímero; modificação de membrana; *Moringa oleifera*; óxido grafeno; dióxido de titânio.

MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF COMMERCIAL MICRO AND ULTRAFILTRATION MEMBRANES FOR CONTAMINANTS REMOVAL IN AQUEOUS SOLUTIONS

AUTHOR: NATÁLIA DE CAMARGO LIMA BELUCI

SUPERVISOR: PROF. Dra. ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA

Doctoral Degree Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Avenue, 5790, BL E46 - 09; Zip-Code: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on April 25th, 2019, 125 p.

ABSTRACT

Many efforts have been carried out to minimize polluting effects of waste water containing dyes and herbicides that are potentially toxic to the environment and human. Among the treatment techniques, processes separation using modified membranes stand out with great advances. This research investigated membrane modification processes by pressure assisted filtration and dip-coating techniques to improve the selectivity and decrease the fouling of modified membranes to improve the contaminants removal. The work was developed in three stages, in which two modifications were proposed. In the first stage, commercial microfiltration polyethersulfone membranes were modified with sulfuric acid solutions, biopolymer extracted from *Moringa oleifera* Lam and graphene oxide. The agents' effects on the morphology and performance of the modified membranes were studied based on the evaluation of permeability, removal of the methylene blue dye and incrustation parameters. All the modified membranes presented low levels of irreversible incrustation (less than 10.55%) and high removal of dye, which reached levels of up to 96.73%. In the second stage, the same methodology with small changes, was applied aiming to modify commercial ultrafiltration membranes of polyethersulfone. The ultrafiltration membrane which presented the best result achieved tartrazine yellow and Diuron removal of 70.61% and 55.98%, respectively. Related to this membrane, the methodology applied in the sulphonation step was changed, being immersed instead of pressurized filtration. Then, membranes produced by the hybrid method showed better removal of Diuron (70.85%) than tartrazine yellow (43.21%) due to the new characteristics of the membrane interacting with the contaminants tested. The two stages of the modification I produced membranes of excellent

antifouling properties, with a superior performance compared to the pure membranes. In the second modification, the association of two methods were evaluated: coagulation/flocculation (using the *Moringa oleifera* seeds protein extract) and subsequent ultrafiltration on membranes modified with titanium dioxide for the black reactive dye removal. The efficiency of the hybrid process was evaluated by assessing the concentration reduction of the dye and the apparent color, in addition to the evaluation of fouling parameters. These processes when applied separately presented unsatisfactory performance. However, after coagulation/flocculation and subsequently filtration in modified membranes, 100% removal was achieved for the concentration of dye and apparent color in the permeate stream. The modified membranes substantially improved the permeate flows, for example, after coagulation/flocculation the modified membrane dye flow increased by about 49% compared to the pure membrane flow. According to the results, the combination of methods allowed to effectively remove the dye, as well as improve permeate flows and conserving low levels of incrustation. Micro and ultrafiltration membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle and other techniques, which proved the efficacy of the proposed modifications. In view of the presented results, the modifications developed in this study produced membranes with good performance and selectivity, indicating that they are promising materials for advances in the treatment of aqueous solutions containing dyes and herbicides.

Keywords: biopolymer; membrane modification; *Moringa oleifera*; graphene oxide; titanium dioxide.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mecanismo de incrustação na membrana.....	9
Figura 2: Estrutura bidimensional do OG.	17
Figura 3: Estrutura bidimensional do corante AM.	25
Figura 4: Estrutura tridimensional do corante AM.....	25
Figura 5: Estrutura bidimensional do corante AT.	26
Figura 6: Estrutura tridimensional do corante AT.....	26
Figura 7: Estrutura bidimensional do corante RP5.....	27
Figura 8: Estrutura bidimensional do herbicida Di.....	28
Figura 9: Estrutura tridimensional do herbicida Di.	28
Figura 10: Fluxograma geral das modificações das membranas.	29
Figura 11: Fluxograma proposto para a modificação I.....	30
Figura 12: Fluxograma proposto para a modificação II.....	31
Figura 13: Fluxograma geral da produção do OG em dispersão aquosa.	33
Figura 14: Representação esquemática do sistema de filtração com célula agitada.....	35
Figura 15: Representação esquemática do sistema de modificação e de filtração com ar pressurizado.....	40
Figura 16: Representação esquemática do sistema de filtração em escala de bancada.	44
Figura 17: Padrões de DRX da grafite em pó e do OG filme.	47
Figura 18: Morfologia da grafite em pó (A e B) nas magnitudes de 500 e 2.000 vezes.....	48
Figura 19: Morfologia dos filmes de OG preparado em laboratório (A e B) e da amostra comercial (C e D) nas magnitudes de 1.000 e 10.000 vezes.	48
Figura 20: Imagens de MET do OG preparado em laboratório (A e B) e da amostra comercial (C e D) nas magnitudes de 20.000 e 50.000 vezes.	49
Figura 21: FTIR da grafite em pó e do OG película.	50
Figura 22: Morfologia da semente da MO nas magnitudes de 500 e 2.000 vezes.	51
Figura 23: Espectro de FTIR da semente da MO.	52
Figura 24: Acompanhamento do potencial Zeta das soluções de MO-bio e OG.	53
Figura 25: Espectro de ATR-FTIR das membranas MF ₀ e MF _{MO-bio1500-GO25}	56
Figura 26: Morfologia superficial das membranas MF ₀ (A, B e C) e MF _{MO-bio1500-GO25} (D, E e F) nas magnitudes de 5.000, 10.000 e 50.000 vezes.	58

Figura 27: Morfologia transversal das membranas MF ₀ (A, B e C) e MF _{MO-bio1500-OG25} (D, E e F) nas magnitudes de 500, 2.000 e 10.000 vezes.....	59
Figura 28: Proposição de mecanismo de interação entre a membrana e as espécies modificadoras.	61
Figura 29: Permeabilidade à água das membranas de MF pura e modificadas.....	62
Figura 30: Avaliação do fluxo de permeado das membranas de MF pura e modificadas.	63
Figura 31: Taxas de remoção do AM e RF para as membranas de MF pura e modificadas. ..	64
Figura 32: Avaliação dos ciclos de filtração para a membrana MF _{MO-bio1500-OG25}	65
Figura 33: Avaliação das resistências para as membranas de MF pura e modificadas.	67
Figura 34: Espectro de ATR-FTIR das membranas UF ₀ e UF _{MO-bio400-GO20}	72
Figura 35: Morfologia superficial das membranas UF ₀ (A, B e C) e UF _{MO-bio400-GO20} (D, E e F) na magnitudes de 10.000, 30.000 e 50.000 vezes.....	73
Figura 36: Morfologia transversal das membranas UF ₀ e UF _{MO-bio400-GO20} nas magnitude de 2.000, 10.000 e 50.000 vezes.	74
Figura 37: Permeabilidade à água das membranas UF pura e modificadas.....	76
Figura 38: Avaliação do fluxo de permeado das membranas de UF pura e modificadas.	77
Figura 39: Taxas de remoção do AT e a RF para as membranas de UF pura e modificadas... 78	
Figura 40: Avaliação das taxas de resistência para as membranas de UF pura e modificadas. 79	
Figura 41: Permeabilidade à água das membranas UF com variação na etapa de sulfonação. 80	
Figura 42: Fluxos de permeado para as membranas de UF com variação no método de sulfonação e contaminante testado.	82
Figura 43: Taxas de remoção e recuperação de fluxo para as membranas com variações de método de sulfonação e tipos diferentes de contaminante.	83
Figura 44: Avaliação das taxas de resistência para as membranas de UF modificadas.	84
Figura 45: Morfologia superficial das membranas UF ₀ (A, B e C) e UF _M (D, E e F) nas magnitudes de 10.000, 30.000 e 50.000 vezes.	88
Figura 46: Espectros obtidos pelo FTIR-ATR das membranas pura e modificada.	89
Figura 47: Perfil dos fluxos de permeado para membranas puras e modificadas.	90
Figura 48: Monitoramento da resistência à incrustação (A) e taxa de recuperação de fluxo (B) durante as filtrações para cada membrana testada.	92
Figura 49: Interações propostas entre a superfície da membrana modificada e o corante RP5 após CF.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Denominação das membranas de MF e concentração das soluções MO-bio e OG adotadas nas modificações.	36
Tabela 2: Denominação das membranas de UF e concentração das soluções MO-bio e OG usadas nas modificações.....	40
Tabela 3: Denominação das membranas UF imersas em ácido sulfúrico e concentração das soluções MO-bio e OG usadas nas modificações.....	42
Tabela 4: Denominação das membranas de acordo com a combinação de tratamentos de coagulação/floculação e ultrafiltração.	45
Tabela 5: Massa de biopolímero e OG depositado nas membranas.	54
Tabela 6: Parâmetros medidos e monitorados durante os ciclos de filtração.....	66
Tabela 7: Desempenho de separação de membranas modificadas para remoção de corantes.	69
Tabela 8: Massa de MO-bio e OG depositado nas membranas de UF pura e modificadas.	70
Tabela 9: Parâmetros avaliados durante o processo de coagulação/floculação.	85
Tabela 10: Parâmetros avaliados durante a sedimentação.	86
Tabela 11: Parâmetros analisados durante experimentos de filtração.	91

ABREVEATURAS E SIGLAS

A	Área efetiva de filtração da membrana (m^2)
AM	Azul de metileno
AT	Amarelo tartrazina
ATR-FTIR	Reflexão atenuada total com infravermelho por transformada de Fourier
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSA	Albumina de soro bovino
C_0	Concentração da espécie retida na alimentação
CF	Coagulação/floculação
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa
COT	Carbono orgânico total
C_P	Concentração na corrente de permeado
d	Espaço entre as camadas adjacentes de OG
Di	Diuron
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difração de raios X
GA	Glutaraldeído
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
J_0	Fluxo de água inicial ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
J_1	Fluxo de contaminante ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
J_2	Fluxo de água final ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
J_P	Fluxo de permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
$K_2S_2O_8$	Persulfato de potássio
$KMnO_4$	Permanganato de potássio
LGCPA	Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental
L_P	Permeabilidade hidráulica da membrana ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
m	Massa de permeado coletada (kg)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varrimento
MF	Microfiltração

MF ₀	Membrana de MF sem modificações
MF _{MO-bioX-OGY}	Membrana de MF modificada com concentrações diversas de MO-bio e OG, sendo X e Y representações das concentrações das soluções em mg.L ⁻¹
MO	<i>Moringa oleifera</i> Lam
MO-bio	Solução biopolimérica de MO
MWCO	Massa molecular de corte
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NF	Nanofiltração
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
OR	Osmose reversa
P ₂ O ₅	Óxido fosfórico
PAA	Poli (ácido acrílico)
PAN	Poliacrilonitrila
PDA	Polidopamina
PDDA	Cloreto de poli (dialil dimetil amônio);
PDI	Índice de Poldispersão
PEG	Polietilenoglicol
PEI	Polietilenoimina
PES	Polietersulfona
poly-DADMAC	Polidialildimetilamônio
PP	Polipropileno
PSM	Processos de separação por membranas
PSU	Polisulfona
PVA	Álcool polivinílico
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVP	Polivinilpirrolidona
RP5	Corante reativo Preto 5
R _{ir}	Taxa de incrustação irreversível (%)
R _r	Taxa de incrustação reversível (%)

R_t	Taxa de incrustação total (%)
t	Tempo de coleta da amostra (h)
TCM	Cloreto de Trimesoyl
TiO ₂	Dióxido de titânio
u.a	Unidade aleatória
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UF	Ultrafiltração
UF ₀	Membrana de UF sem modificações
UF _{dMO-bio400-GO20(AT)}	Membrana de UF modificada com variação da sulfonação, usada para tratar AT
UF _{dMO-bio400-GO20(Di)}	Membrana de UF modificada com variação da sulfonação, usada para tratar Di
UF _M	Membrana de UF modificada, no qual o corante foi avaliado sem CF prévia
UF _{M-CF}	Membrana de UF modificada, no qual o corante foi avaliado com CF prévia
UF _{MO-bioX-OGY}	Membrana de UF modificada com concentrações diversas de MO-bio e OG, sendo X e Y representações das concentrações das soluções em mg.L ⁻¹
UF _P	Membrana de UF pura, no qual o corante foi avaliado sem CF prévia
UF _{P-CF}	Membrana de UF pura, no qual o corante foi avaliado com CF prévia
UV-vis	Ultravioleta na faixa do visível

Letras Gregas

ΔP	Varição de pressão transmembrana (bar)
θ	Ângulo de difração ou ângulo de Bragg do plano referente ao pico
λ	Comprimento de onda do raio-X do cobre (0,15406 nm)
ρ	Massa específica do fluido permeado (kg.L ⁻¹)

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Processos de Modificação de Membranas	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Contribuições Científicas	4
1.4. Estrutura da Tese	4
CAPÍTULO II	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Processos de Separação por Membranas	6
2.2. Técnicas de Modificação de Membranas	10
2.2.1. Método de Revestimento	12
2.3. Modificação em Membranas de Polietersulfona	14
2.4. Materiais Usados para Modificação de Membranas	15
2.4.1. Dióxido de Titânio	15
2.4.2. Óxido de Grafeno	17
2.4.3. <i>Moringa oleifera</i> Lam (MO) e demais Biopolímeros	19
2.5. Métodos de Caracterização	21
2.5.1. Ângulo de Contado	21
2.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	22
2.5.3. Potencial Zeta	22
2.5.4. Difração de raios-X (DRX)	23
2.5.5. Técnicas de Microscopia (MEV e MET)	23
2.5.6. Parâmetros Relacionados ao Fluxo	24
2.6. Contaminantes Testados	24
2.6.1. Corante Azul de Metileno (AM)	24
2.6.2. Corante Amarelo Tartrazina (AT)	25
2.6.3. Corante Reativo Preto 5 (RP5)	26
2.6.4. Herbicida Diuron (Di)	27
2.7. Considerações sobre a Revisão Bibliográfica	28
CAPÍTULO III	29
3. METODOLOGIA	29

3.1.	Fluxogramas de Trabalho	29
3.2.	Modificação I – Membranas de MF – Etapa I.....	31
3.2.1.	Preparo da Soluções Modificadoras	32
3.2.2.	Caracterização das Substâncias Modificadoras.....	34
3.2.3.	Modificação das Membranas de MF – Modificação I – Etapa I.....	35
3.3.	Modificação I – Membranas de UF – Etapa II	39
3.3.1.	Modificação, Caracterização e Desempenho das Membranas de UF.....	39
3.4.	Modificação II – CF seguida de Filtração em Membranas de UF	42
3.4.1.	Preparação e Caracterização do Corante RP5	42
3.4.2.	Processo Prévio de Coagulação/Floculação (CF).....	43
3.4.3.	Processo de Modificação e Caracterização das Membranas	43
3.4.4.	Desempenho das Membranas de UF	45
CAPÍTULO IV		46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1.	Modificação I – Etapa I.....	46
4.1.1.	Caracterização do OG.....	46
4.1.2.	Caracterização da Semente da MO.....	51
4.1.3.	Potencial Zeta e pH de Trabalho das Soluções Modificadoras	53
4.1.4.	Retenção Proteica e de OG pelas Membranas de MF	54
4.1.5.	Caracterização das Membranas Pura e Modificada de MF.....	55
4.1.6.	Ensaio de Filtração para as Membranas de MF	61
4.1.7.	Avaliação das Taxas de Incrustação para as Membranas de MF	67
4.1.8.	Comparação com Outros Trabalhos	68
4.2.	Modificação I – Etapa II.....	70
4.2.1.	Retenções Proteica e de OG pelas Membranas de UF.....	70
4.2.2.	Caracterização das Membranas de UF.....	71
4.2.3.	Ensaio de Filtração para as Membranas de UF.....	75
4.2.4.	Avaliação das Taxas de Incrustação para as Membranas de UF.....	78
4.2.5.	Aprofundamento do Estudo da Modificação Proposta para UF _{MO-bio400-OG20}	80
4.3.	Modificação II: Processo Combinado de CF com UF	85
4.3.1.	Avaliação do Processo de CF.....	85
4.3.2.	Caracterização das Membranas de UF Modificadas com TiO ₂	87

4.3.3.	Avaliação do Desempenho das Membranas.....	90
4.3.4.	Mecanismo de Interação	93
CAPÍTULO V.....		95
5.	CONCLUSÕES	95
5.1.	Conclusões para as Modificações I e II.....	95
5.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	96
5.3.	Artigos Publicados em Periódicos	96
CAPÍTULO VI		97
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo introdutório tem por objetivo apresentar sucintamente a pesquisa desenvolvida, englobando as contribuições científicas alcançadas, bem como apresentar os objetivos geral e específicos. Por fim, o último item é reservado para orientar a estrutura de divisão da tese.

1.1. Processos de Modificação de Membranas

As leis ambientais estão cada vez mais rígidas no Brasil e no mundo, com isso houve um despertar dos governos, da iniciativa privada, do meio acadêmico e da sociedade em busca de estudos alternativos aos processos convencionais para tratamento das águas. Neste contexto, a tecnologia de processos de separação por membranas (PSM) se destaca por atender as novas requisições deste cenário.

O tempo de vida útil de uma membrana está diretamente relacionado com o tempo que a mesma demora para sofrer o processo de incrustação (do inglês: *fouling*). Uma das formas de prolongar esse período de uso consiste em utilizar métodos de limpeza convencionais tais como a retrolavagem e a limpeza química. Entretanto, estes métodos são prejudiciais ao funcionamento de uma planta de filtração em escala industrial, pois o processo precisa ser interrompido regularmente para proceder à limpeza e se recuperar a permeabilidade da membrana. Ademais, a limpeza química implica em custos extras e aumentos dos resíduos que podem ser prejudiciais ao ambiente (RAHIMPOUR et al., 2008). Neste sentido, pesquisadores têm estudado formas de se modificar membranas para a deixá-la mais resistente à incrustação, melhorar sua seletividade e rejeição de contaminantes e, ainda, aumentar o fluxo de permeado.

O processo de modificação é capaz de mudar as características típicas das membranas, tais como sua morfologia e suas propriedades físico-químicas. De tal modo, que a membrana modificada passa a atender à outras necessidades de seletividade e rejeição de contaminantes. De acordo com Gopal et al. (2007), para que o processo seja competitivo com os modelos tradicionais, o método deve ser capaz de produzir membranas uniformes, reproduzíveis e que apresentem custo razoável.

Diversas técnicas podem ser aplicadas para modificação de membranas após sua síntese, destacando-se os métodos revestimento (LI et al., 2014; MOGHIMIFAR; RAISI;

AROUJALIAN, 2014; YAMASHITA et al., 2003), a modificação por descarga de corona (SADEGHI et al., 2013) e a polimerização por enxerto (KAESELEV; PIERACCI; BELFORT, 2001; KOCHKODAN; SHARMA, 2012; ZHANG et al., 2017). Alguns autores, em especial, têm dedicado esforços na aplicação de revestimento sob pressão de soluções poliméricas e de nanopartículas, com o objetivo de introduzir interações adicionais entre os constituintes da membrana, desenvolvendo novas funcionalidades para membrana modificada.

O uso de biopolímeros como agentes modificantes de membranas tem crescido em relação aos polímeros sintéticos, pois de acordo com Hernández-Aguirre et al. (2016), eles apresentam propriedades extremamente interessantes, tais como: não-toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e seletividade. A quitosana, o amido de batata e a celulose são exemplos de biopolímeros já utilizados para modificar membranas.

Neste contexto pode-se destacar a planta de origem indiana *Moringa oleifera* Lam (MO), cuja semente apresenta uma série de usos, desde coagulante natural ou agente adsorvente no tratamento de água, bem como usada em aplicações nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e alimentícia. As sementes contêm uma alta quantidade de proteínas que podem ser facilmente extraídas por soluções salinas. Segundo Ndabigengesere, Narasiah e Talbot, (1995) e Ndabigengesere e Subba narasiah, (1998), a solução altamente proteica e de baixo custo pode atuar como um polieletrólito catiônico natural, ou seja um polieletrólito com característica de biopolímero que poderia ser usado como biopolímero para modificar membranas.

Tal como os biopolímeros, os nanomateriais também podem ser utilizadas para modificar membranas. Particularmente, entre as nanomateriais duas se sobressaem, o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de grafeno (OG). A modificação de membranas com TiO_2 normalmente reduz a incrustação, aumenta o fluxo de permeado e melhora a seletividade da membrana (RAHIMPOUR et al., 2008; ZHAO et al., 2013). Além disso, este material é estável química e fisicamente, possui elevada hidroflicidade, além de propriedades antimicrobianas que permitem a decomposição de compostos orgânicos sobre a superfície da membrana (KIM et al., 2008).

Já o OG é um material com uma estrutura bidimensional de espessura de apenas um único átomo, que proporciona propriedades de transporte excepcionais e flexibilidade quando aplicados em membranas (HEGAB et al., 2015). Nos PSM, o OG normalmente aumenta a hidroflicidade da membrana, devido à presença de seus grupos funcionais (hidroxila, epóxi e carboxila). Também pode adsorver, de forma bastante eficiente, contaminantes diversos, devido a sua alta área superficial (MAHLANGU et al., 2017). Além do mais, contribui para deixar a

superfície da membrana resistente à incrustação (ABDEL-KARIM et al., 2018; GOH et al., 2015).

Diante das funcionalidades dos agentes modificantes expostos acima, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e aprimorar métodos de modificação de membranas poliméricas de polietersulfona (PES) de micro e ultrafiltração (MF, UF) para melhorar a seletividade e fluxo através das membranas, mantendo a incrustação à níveis baixos.

Foram propostas três modificações, na primeira modificação, membranas de MF foram previamente sulfonadas e modificadas pelo método de filtração sob pressão aplicando-se o polímero natural extraído da semente da MO em conjunto com OG, visando a remoção de azul de metileno (AM). O método foi aperfeiçoado e testado em uma membrana de UF, visando a remoção do corante amarelo tartrazina (AT) e do herbicida Diuron (Di). Na terceira modificação, membranas de UF foram primeiramente sulfonadas e em seguida modificadas com uma solução de TiO_2 . As membranas foram utilizadas para tratar uma solução de corante têxtil reativo preto 5 (RP5) que passou por um pré-tratamento de coagulação/floculação (CF) com solução proteica de MO, agora usada como coagulante.

Os contaminantes modelos que foram removidos das soluções aquosas são potencialmente tóxicos ao meio ambiente e aos seres aquáticos, conseqüentemente pode causar sérios problemas aos seres humanos. Desta forma, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos eficazes para remoção deste corante e herbicida com potencial para contaminar corpos aquáticos por meio de efluentes.

1.2. Objetivos

O objetivo geral do trabalho foi modificar membranas comerciais de MF e UF de PES para melhorar sua seletividade e minimizar a incrustação associada a filtração de contaminantes.

Para que fosse possível alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Modificar membranas de MF e UF utilizando soluções de ácido sulfúrico, extrato proteico de MO e OG, empregando-as para remover AM em solução aquosa.
- Modificar membranas de UF utilizando soluções de ácido sulfúrico, extrato proteico de MO e OG para remoção de AT e Di.

- Combinar o processo de CF com filtração em membranas modificadas com ácido sulfúrico e TiO₂ para aumento da eficiência global do processo de remoção de corante RP5.
- Caracterizar as membranas antes e após as modificações por técnicas estruturais e morfológicas.
- Avaliar o desempenho das membranas modificadas e não modificadas para a remoção de corantes e herbicida em soluções aquosas.

1.3. Contribuições Científicas

Na busca dos objetivos estipulados, esta pesquisa visa contribuir cientificamente para promover o conhecimento dos processos de modificação de membranas pela técnica de filtração assistida por pressão, melhorando a seletividade e diminuindo a incrustação, que são os principais problemas associados à aplicação desta tecnologia. As modificações propostas utilizaram materiais largamente aplicados nesta área de estudo, tais como: o dióxido de titânio e o óxido de grafeno, uma vez que as suas propriedades são amplamente conhecidas por introduzir funcionalidades eficientes em membranas poliméricas.

Também foi proposta uma modificação inovadora com as proteínas da MO, atuando como um biopolímero para melhorar as propriedades da membrana pura, abrindo portas para uma nova maneira de explorar esta conhecida planta em outras aplicações, além dos usos já estabelecidos.

1.4. Estrutura da Tese

A tese foi elaborada de forma que os capítulos possam ser lidos de maneira independente um dos outros, embora alguns conceitos fundamentais estejam interligados e devidamente citados. Assim, a organização do conteúdo desta tese está distribuída em seis capítulos.

Este primeiro capítulo tem caráter introdutório acerca do conteúdo estudado. No capítulo 2, uma fundamentação teórica e uma revisão bibliográfica são reportadas ao estilo do estado da arte, contextualizando o tema de modificação de membranas em trabalhos recentes da área de processos de separação. O capítulo 3 apresenta de maneira detalhada a metodologia de modificação de membranas e sua aplicação para remoção de contaminantes. Os resultados obtidos pelos métodos propostos são apresentados e discutidos no capítulo 4. O capítulo 5

apresenta as conclusões gerais, incluindo as principais contribuições obtidas, bem como sugestões para trabalhos futuros e publicações científicas alcançadas ao longo do período de desenvolvimento da tese. Por fim, uma seção dedicada às referências bibliográficas utilizadas encontra-se nas páginas finais.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como intuito contextualizar o trabalho desenvolvido, apresentando uma revisão de literatura com ênfase nos PSM, em especial sobre as técnicas de modificação de membrana. São apresentados os PSM e suas principais características, técnicas de modificação, uma revisão sobre os agentes modificantes utilizados neste trabalho, além das principais técnicas de caracterização aplicadas. Por fim, um item dedicado a apresentar uma breve consideração sobre a importância do trabalho desenvolvido em relação aos trabalhos já desenvolvidos na área.

2.1. Processos de Separação por Membranas

No fim da década de 50, os PSM ganharam destaque quando os Estados Unidos começaram a investir em projetos para dessalinização da água do mar. Como resultado houve o aperfeiçoamento das técnicas de síntese de membranas, aumentando o fluxo de água e mantendo elevada retenção de sais. Isso aumentou a competitividade dos PSM frente aos métodos de separação habituais como absorção, cristalização, centrifugação, destilação, dentre outros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Ao decorrer das décadas seguintes, a tecnologia de fabricação de membranas permitiu o desenvolvimento de membranas altamente eficientes, capazes de serem utilizadas em módulos de filtração com grandes áreas filtrantes. Com isso, houve redução do espaço ocupado, melhoras nas condições operacionais, bem como facilidade na substituição das membranas após seu uso prolongado. Em termos econômicos, a implementação dos módulos filtrantes reduziu os custos e permitiu que as membranas pudessem ser utilizadas como uma alternativa aos métodos tradicionais de tratamento de água (LONSDALE, 1985; STRATHMANN; GIORNO; DRIOLI, 2006).

Uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e restringe (total ou parcialmente) o transporte de uma ou várias espécies presentes na solução de interesse a ser filtrada. A espécie que passa pela membrana recebe o nome de permeado e a porção que fica dentro do módulo de filtração é chamada de concentrado. No caso das membranas porosas que operem com gradiente de pressão, quanto menor for o poro, maior deve ser a pressão aplicada para que a espécie de interesse permeie a membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A seletividade das membranas depende da composição da corrente de alimentação (matéria orgânica natural, carbono orgânico dissolvido, pH, temperatura), das

propriedades do composto a ser permeado (solubilidade, polaridade, peso molecular, efeito estérico) e das características físico-químicas da membrana (massa molecular de corte - MWCO, porosidade, material, permeabilidade, hidrofobicidade) (SCOTT, 1995). Desta forma os fatores envolvidos na rejeição de contaminantes pelos PSM estão sumarizados a seguir:

- **Princípio de Exclusão de Tamanho:** a capacidade de retenção das membranas para a molécula de um determinado composto é medida quantificando-se a fração de poros da membrana que são menores que a molécula a ser retida.
- **Princípio de Exclusão de Eletrostática:** quando a carga da superfície da membrana é a mesma das moléculas filtradas ocorre repulsão eletrostática que pode facilitar a rejeição do composto de interesse em função da orientação do dipolo formado entre a membrana e a molécula permeada. Este princípio tem maior influência para moléculas pequenas e a capacidade de retenção da membrana pode ser comprometida no caso de presença de contaminantes polares capazes de competir com a água.
- **Princípio de Adsorção:** alguns compostos podem ser adsorvidos na superfície da membrana, prejudicando o processo de filtração. Tal fenômeno pode ocorrer em decorrência de vários fatores, como a concentração e a distribuição da matéria orgânica no meio filtrante, a concentração de íons de cálcio e também propriedades físico-químicas da membrana.

Além dos principais fatores descritos, Schneider e Tsutiya (2001) apresentam outros fatores que também podem influenciar a remoção de solutos, destacando-se: a dimensão e a morfologia dos solutos, propriedades químicas da água de alimentação, a rugosidade e propriedades químicas da superfície da membrana, fatores hidrodinâmicos (forças de cisalhamento na superfície da membrana e tensão de arraste) e o grau da compactação do filtro para materiais compressíveis.

Os PSM apresentam muitas vantagens, entre as quais se destacam as enunciadas a seguir (ARNAL et al., 2009; BOLONG et al., 2009; LERCH et al., 2005; LONSDALE, 1985; MULDER, 1996; ZULARISAM; ISMAIL; SALIM, 2006):

- Alta seletividade permite que sejam removidos uma extensa gama de contaminantes inorgânicos, orgânicos e microbiológicos.

- Tecnologia com maior flexibilidade e capacidade de resposta às condições dinâmicas de operações, atuando de forma precisa em vários cenários diferentes.
- O aumento de escala é realizado de maneira relativamente simples, uma vez que os sistemas são fabricados em módulos compactos que ocupam um pequeno espaço útil.
- Processo com membranas são menos impactantes para o ambiente, pois diminuem a produção de lodo, reduzem a adição de produtos químicos (coagulantes, floculantes, desinfetantes) e conseqüentemente, diminuem a probabilidade de formação de subprodutos tóxicos.
- PSM são facilmente combinados com outros processos (sistemas híbridos) para melhorar a eficiência da água tratada.

No entanto, a técnica apresenta alguns fenômenos característicos que podem ser empecilhos durante sua aplicação. Dentre os fenômenos comuns ao processo, os mais significativos são a polarização de concentração e a incrustação, pois ambos afetam o fluxo de permeado e o desempenho da membrana, além de aumentar os custos operacionais do processo (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

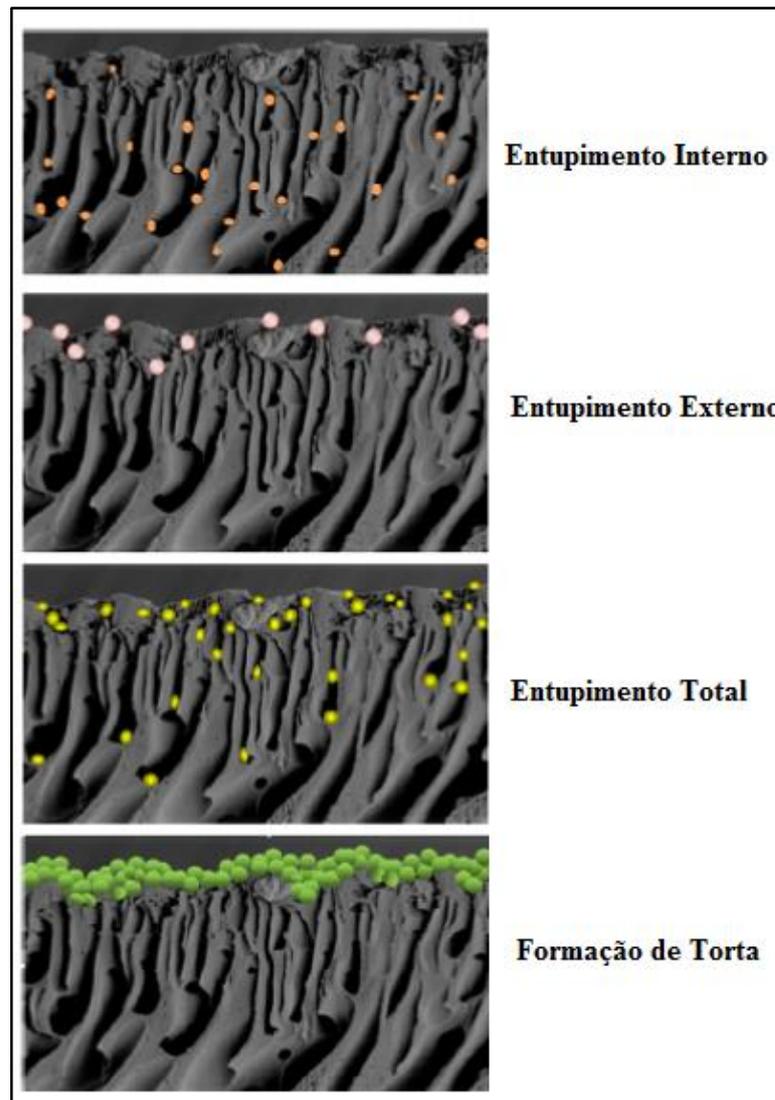
Quando uma solução com solutos de baixa massa molar ou macromoléculas é processada, ocorre um aumento de concentração do soluto nas proximidades da superfície da membrana, com isso os solutos se movem difusivamente da superfície da membrana para seio da solução (contra-difusão). O acúmulo na superfície, por conta deste processo, é denominado polarização de concentração. Este fenômeno é reversível e após a limpeza da membrana sua permeabilidade natural é recuperada (BLOCK; KITCHENER, 1966; LI; KIM, 2016). Apesar de reversível, este fenômeno contribui para aumento da resistência ao transporte de permeado e é inerente aos PSM.

A incrustação consiste na adsorção e deposição de solutos (partículas, colóides, macromoléculas, microrganismos e proteínas) na superfície da membrana ou dentro dos seus poros. A longo prazo, o fluxo de permeado é altamente diminuído devido a formação da camada gel (incrustação que acumula na superfície da membrana, formando um gradiente de concentração entre a superfície da membrana e a corrente de alimentação), o que impossibilita o uso da membrana (GARCIA-IVARS et al., 2016). Ao contrário da polarização, a incrustação é caracterizada por um declínio de fluxo irreversível, devido à deposição das espécies presentes

na solução de alimentação nos poros superficiais e internos da membrana. Os agentes incrustantes são compostos pela combinação heterogênea de macromoléculas com tamanhos e estruturas diferentes, afetam todos os sistemas de filtração com membranas, em especial os sistemas de micro, ultra e nanofiltração (MF, UF e NF, respectivamente) (AYYAVOO et al., 2016). Além da diminuição do fluxo de permeado, a incrustação aumenta a pressão transmembrana (aumentando a demanda energética), podendo ocorrer biodegradação dos materiais das membranas, aumento das operações de limpeza química e a redução do tempo de vida útil das membranas, aumentando os custos operacionais (DAL-CIN et al., 1996; LE; NUNES, 2016; SEIDEL; ELIMELECH, 2002).

De acordo com a Figura 1, adaptada de Bet-Moushoul et al. (2016), a deposição nos poros pode ocorrer por três formas.

Figura 1: Mecanismo de incrustação na membrana.



Fonte: Adaptado de Bet-Moushoul et al. (2016).

- **Estreitamento (entupimento interno e externo):** as moléculas de soluto ficam adsorvidas na superfície e no interior dos poros da membrana, devido às interações físico-químicas com o material constituinte da mesma (fenômeno de adsorção).
- **Obstrução (entupimento total):** todos os poros ficam ocupados pelas partículas presentes na solução.
- **Formação da Torta (camada gel):** material em suspensão se deposita sobre a superfície da membrana.

Outro fenômeno muito importante é a compactação, que pode ser entendido como decréscimo do fluxo de solvente puro em relação ao tempo, causado unicamente pela deformação mecânica da membrana. A compactação é função das características estruturais da membrana e da pressão aplicada sobre ela. Quando o fluxo do permeado com o tempo é linear, ou seja, se mantém constante, tem-se indicativos de que a membrana está estável mecanicamente, da pureza do solvente e da baixa interação do solvente com o material constituinte da membrana, sendo estas as condições ideais para trabalho. A compactação deve ser realizada à pressão maior do que a pressão de trabalho, para evitar deformação mecânica ao decorrer dos testes (STADE et al., 2013, 2015).

Algumas técnicas podem ser aplicadas para redução desses fenômenos, tais como: otimização das condições operacionais, pré-tratamento da solução de alimentação, escoamento pulsátil, pulverização de gás, limpeza da membrana, radiação e, em especial, técnicas de modificação de membranas (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014).

2.2. Técnicas de Modificação de Membranas

Desde o ano 2000, o campo de estudos de modificação de membranas sintética poliméricas tem sido muito estudado, muitos artigos, revisões e patentes foram propostos. PINNAU e FREEMAN, (1999) editaram um livro denominado “*Membrane Formation and Modification*” que trouxe os novos materiais, métodos de fabricação e técnicas de modificação de membranas. Em 2006, o livro intitulado “*Membrane Technology in the Chemical Industry*” apresentou os fundamentos dos processos com membranas e suas aplicações, bem como as novidades neste campo de estudo (NUNES; PEINEMANN, 2006). VAN DER BRUGGEN, (2009) apresentou uma extensa revisão sobre métodos de modificação química e física que tinham por objetivo aumentar a hidrofiliabilidade de membranas da NF de polisulfona (PSU) e

polietersulfona (PES) para diminuir a incrustação. Em geral, os objetivos finais das modificações propostas costumam ser os mesmos: minimizar interações não desejáveis (adsorção, adesão ou incrustação) responsáveis por reduzir o desempenho e a seletividade da membrana, aumentando a frequência de paradas para limpeza (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2010; ULBRICHT, 2006).

Os procedimentos de modificação de membranas permitem que certos materiais sejam incorporados a membrana, criando novas funcionalidades que normalmente levam a um efeito positivo sobre o fluxo, reduzindo as incrustações e aumentando a sua seletividade (ZHAO et al., 2013), podendo também aumentar a resistência mecânica e química (resistência ao solvente ou inchaço da matriz polimérica) (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; PINNAU; FREEMAN, 1999).

A modificação da superfície de membranas já é tratada pela indústria com a mesma importância dada em relação à escolha do material da membrana e o desenvolvimento do processo em si (NADY et al., 2011). A modificação pode levar ao desenvolvimento de membranas multifuncionais com potencial de serem ajustadas para aplicações específicas (NADY et al., 2011). Muitos fatores devem ser considerados no processo de modificação de membranas, tais como: uniformidade, reprodutibilidade, estabilidade, controle do processo e custo do método de modificação escolhido (GOPAL et al., 2007).

Ainda não existe uma classificação padronizada sobre os métodos de modificação de membranas, neste sentido são apresentadas as visões de alguns autores. Segundo LE e NUNES (2016) existem três estratégias para modificar a superfície de uma membrana para deixá-la mais hidrofílica, diminuir a incrustação e aumentar o fluxo de permeado.

- Modificação hidrofílica no polímero antes da síntese da membrana.
- Mistura de agentes hidrofílicos antes da síntese da membrana.
- Modificação por enxerto ou revestimento na superfície da membrana, depois de sintetizada a membrana.

De acordo com Ayyavoo et al. (2016), os métodos de modificação são classificados em dois grupos: modificações físicas (revestimento e mistura), modificações químicas (funcionalização por polímeros, tratamento com plasma, polimerização de enxerto). No primeiro tipo, os agentes modificantes não interagem entre si e com a membrana, enquanto que no segundo isso pode ocorrer.

Nady et al. (2011) escreveram um trabalho de revisão que classifica e divide os métodos de modificações em seis grupos principais.

- Revestimento ou Compósitos de Filmes Finos (*Coating – thin film composites*) – um material de revestimento forma uma camada fina que se adere não covalentemente ao substrato (membrana).
- Mistura (*blending*) – dois ou mais polímeros são misturados para dar as características necessárias à membrana.
- Compósito (*Composite*) – um material é formado por dois ou mais materiais com diferentes propriedades físicas ou químicas, que se mantem separadas e distintas em um nível macroscópico na estrutura final da membrana.
- Químico – a membrana é tratada quimicamente com agentes modificadores que introduzem vários grupos funcionais em sua superfície.
- Enxerto – monômeros são covalentemente ligados à superfície da membrana.
- Combinação de métodos – aplicação de mais de um dos métodos citados anteriormente.

Dentre todos os métodos citados, o de revestimento merece uma atenção especial, por ser de fácil aplicabilidade e baixo custo, sendo assim o item a seguir irá apresenta-lo de modo mais aprofundado.

2.2.1. Método de Revestimento

O método de modificação de superfície de membrana por revestimento é um método simples com boa aplicabilidade e reprodutibilidade, além de custo razoável (NADY et al., 2011). O método é bastante versátil e pode receber outros nomes de acordo com a maneira que é aplicado, entre eles pode-se apontar: revestimento por imersão (*dip-coating*), montagem camada a camada (*layer-by-layer assembly*) e revestimento assistido por pressão (*pressure-assisted coating*) (BORIBUTH; CHANACHAI; JIRARATANANON, 2009; WANG et al., 2016; ZHANG et al., 2007)

De acordo com Ayyavoo et al. (2016) existem três formas pelas quais os materiais podem ser fisicamente depositados na superfície da membrana:

- Adesão e adsorção com a energia de ligação melhorada por interações múltiplas entre grupos funcionais na camada de polímero e da superfície da membrana.

- Interpenetração pela combinação do material funcional com o polímero base em uma interface.
- Emaranhamento macroscópico do grupo funcional e com a estrutura porosa da membrana.

Este método, apesar de melhorar a resistência à incrustação e aumentar a hidrofiliabilidade da membrana revestida, por vezes reduz a performance da membrana (especialmente em relação ao fluxo de água pura) com inevitável acúmulo da substância revestida na superfície porosa das membranas. Além do mais, a camada revestida pode ser removida com o uso da membrana ao longo do tempo, principalmente por causa do material revestido não estar ligado covalentemente ao substrato (HAMID et al., 2011).

Em certos estudos, o método de revestimento sozinho pode não alcançar todos os objetivos apenas com uma modificação de superfície de membrana. O revestimento pode ser precedido por um processo denominado de sulfonação, visando melhorar a performance da membrana.

A sulfonação (processo de modificação química) é um método de baixo custo, de fácil aplicabilidade, com controle operacional adequado, e que fornece uma boa estabilidade química, física e mecânica à membrana modificada. O método consiste em adicionar grupos sulfônicos na espinha dorsal dos polímeros constituintes das membranas. Nas membranas de PES, por exemplo, ocorre substituição aromática eletrofílica, na qual o átomo de hidrogênio é substituído pelo ácido sulfônico (AHMAD et al., 2013). Os polímeros sulfonados são considerado mais resistentes à incrustação (RAHIMPOUR et al., 2010).

A seguir são apresentados alguns trabalhos com diferentes tipos de agentes modificantes e os principais resultados alcançados para evidenciar a diversidade de modificações que podem ser obtidas.

Na, Zhongzhou e Shuguang (2000) prepararam uma membrana de filme fino composto filtrando uma solução de álcool polivinílico (PVA), aditivos e agentes reticulantes, posteriormente a membrana foi submetida a tratamento térmico. As membranas modificadas foram mais resistentes à incrustação, quando comparadas às puras, durante o processo de filtração com pepsina. Zhang et al. (2007) prepararam uma membrana em multicamadas por automontagem dinâmica camada a camada (*self-assembly dynamic layer-by-layer*) utilizando como suporte uma membrana de UF de poliacrilonitrila (PAN), previamente hidrolisada e depois revestida com soluções de polietilenoimina (PEI) e ácido poliacrílico filtradas sob

pressão. Ótimos resultados foram obtidos para a separação de mistura de água e álcool. Boributh, Chanachai e Jiratananon (2009) testaram três métodos diferentes usando o biopolímero quitosana para modificar membranas de MF de fluoreto de polivinilideno (PVDF). O método combinado entre as técnicas de revestimento de filtração sob pressão e por imersão apresentou o desenvolvimento de membranas mais hidrofílicas e mais resistentes à incrustação de albumina de soro bovino (BSA). Xia et al. (2015) usaram o método de filtração assistida por pressão para modificar membranas de PES com óxido de grafeno reticulado com monômeros de diamina. Alta taxa de remoção de matéria orgânica natural foi obtida, além de uma melhora nas propriedades anti-incrustantes (*antifouling*) das membranas modificadas e comparadas à pura.

2.3. Modificação em Membranas de Polietersulfona

A PES é o material comumente utilizado para a fabricação de membranas de UF e MF, pelo fato deste material fornecer membranas robustas em relação a sua estabilidade química e estrutural. Além disso, a possibilidade de trabalhar com altas vazões e o custo razoável em comparação com outros materiais, acarreta uma maior popularidade deste polímero. Em contra partida, a PES é um material hidrofóbico, possui um elevado ângulo de contato com a água e uma energia superficial relativamente baixa, tornando as membranas feitas a partir deste material mais vulneráveis à incrustação (NADY et al., 2011). No entanto, são exaustivamente usadas nos processos de modificação por serem altamente estáveis química, física e termicamente (AHMAD et al., 2013).

Para incentivar o uso das membranas de PES em operações de filtração, muitos estudos têm investigado a modificação superficial deste material com o intuito de torná-lo potencialmente polar e menos hidrofóbico. Grandes avanços têm sido obtidos, com a utilização de técnicas de modificação de superfície de membranas (enxerto fotoinduzido) ou a mistura de polímeros hidrofílicos na PES para obtenção de novos materiais com propriedades de superfície mais hidrofílicas (AHMAD et al., 2013; NADY et al., 2011).

Para mostrar a diversidade de modificações que são possíveis em membranas de PES, os trabalhos a seguir apresentam de forma sucinta o que foi realizado e os principais resultados obtidos. Membranas de UF de PES foram modificadas no estudo realizado por HAMZA et al. (1997) com poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) sulfonado para adquirirem carga negativa na superfície. O objetivo do trabalho foi avaliar a composição da solução de revestimento na estrutura microscópica do filme fino formado sobre a superfície da membrana e a seu

desempenho em osmose reversa (OR). Mais à frente, MU e ZHAO (2009) investigaram a reticulação térmica com polietilenoglicol diacrilato em membranas de PES, usando como acelerador o trimetilolpropano trimetacrilato. Os autores verificaram um aumento expressivo da hidrofiliabilidade e permeabilidade da membrana, além de uma diminuição da tendência à incrustação. Boricha e Murthy, (2009) avaliaram o comportamento de membranas de PES revestidas com o agente quelante ácido triamino pentacético. As membranas passaram de UF para NF com remoção de 93% de metais pesados e 100% de sólidos dissolvidos.

2.4. Materiais Usados para Modificação de Membranas

Dentre as várias substâncias utilizadas para modificação de membranas, pode-se destacar o TiO_2 e o OG, cuja utilização já é bastante ampla nos PSM. A MO é uma planta há tempos aplicada em tratamento de água, no entanto a aplicação das suas proteínas como agente modificante de membranas ainda continua inexplorado. Os subitens a seguir apresentam detalhes sobre cada uma delas e suas aplicações como agentes modificantes de membranas.

2.4.1. Dióxido de Titânio

O TiO_2 é amplamente utilizado na fotocatalise como um poderoso agente oxidante que possui efeito de foto-estabilidade de longo prazo (MOBARAKABAD; MOGHADASSI; HOSSEINI, 2015). A oxidação química é promovida quando o TiO_2 é iluminado com luz de comprimento de onda menor que 400 nm, o radical hidroxila formado degrada facilmente poluentes orgânicos (SYAFEI; LIN; WU, 2008).

Já na área de modificação de membranas, o TiO_2 se popularizou como agente modificante devido a fatores como: disponibilidade comercial, estabilidade química e física, não-toxicidade e facilidade de ser produzido, além de prover melhora na atuação de membranas modificadas (MOBARAKABAD; MOGHADASSI; HOSSEINI, 2015). A técnica de revestimento de TiO_2 em membranas poliméricas pode reduzir a incrustação, aumentar o fluxo de permeado, e ainda alcançar maior retenção de contaminantes (RAHIMPOUR et al., 2008; RAZMJOU; MANSOURI; CHEN, 2011; ZHAO et al., 2013).

As nanopartículas de TiO_2 possuem tamanho de ordem de 20 nm, no entanto, possuem tendência a formar aglomerados que chegam a algumas centenas de nanômetros. Os aglomerados diminuem as propriedades anti-incrustantes do TiO_2 , pois modificam os parâmetros de topografia e hidrofiliabilidade das membranas. A presença de vales e montes,

devido a deposição irregular de TiO_2 , favorecem a deposição de agentes incrustantes (KOCHKODAN et al., 2006). Além disso, as propriedades de degradação do TiO_2 ficam prejudicadas pela formação dos aglomerados (MOHAMMADI et al., 2006). Para evitar a formação de aglomerados e aumentar a estabilidade da partícula pode-se proceder uma modificação mecânica e química do TiO_2 antes da aplicação para modificar membranas (RAZMJOU; MANSOURI; CHEN, 2011).

O uso do TiO_2 em membranas já foi bastante estudado, a seguir são apresentados alguns trabalhos para contextualizar as diversas possibilidades de sua aplicação.

Prashantha e Park (2005) sintetizaram uma membrana de PES modificada com TiO_2 que apresentou uma melhora considerável no seu desempenho. Bae, Kim e Tak, (2006) prepararam pelo método de inversão de fases uma membrana de UF de PES previamente sulfonada que depois de pronta foi imersa em uma solução de TiO_2 . As membranas pura e modificada foram utilizadas para tratamento de lodo em um biorreator de membranas, os autores verificaram que a incrustação diminuiu nas membranas modificadas, quando comparada à membrana pura.

Kochkodan et al. (2008) depositaram partículas de TiO_2 na superfície de uma membrana de PES e subsequente irradiaram com luz ultravioleta (UV) a 365 nm para reduzir a incrustação de agentes biológicos sobre a membrana. Devido ao efeito fotobactericida do óxido, os fluxos de membranas modificadas foram muito superiores aos da membrana pura.

Razmjou, Mansouri e Chen (2011) estudaram os efeitos das modificações mecânica e química de nanopartículas de TiO_2 sobre a superfície e estrutura de membranas de UF de PES. Os resultados mostraram que houve boa dispersão das partículas sobre a membrana, como resultado houve menor aglomeração dessas partículas.

Rahimpour et al. (2008) modificaram membranas de UF de PES pelo método de precipitação por imersão de nanopartículas de TiO_2 e irradiação UV. Apesar do fluxo inicial na membrana modificada ser menor do que na membrana pura, ao longo do tempo houve menor declínio do fluxo na membrana modificada quando comparada à pura. As membranas modificadas e irradiadas apresentaram propriedades *antifouling* superiores às membranas apenas modificada e pura.

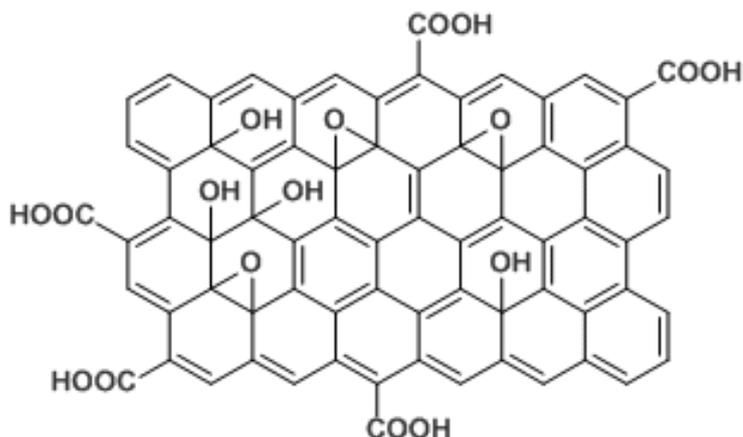
Pieracci, Crivello e Belfort (1999) aplicaram a técnica de irradiação UV para enxertar alguns monômeros hidrofílicos em membranas de UF de PES, as membranas pura e modificada foram avaliadas quanto as propriedades anti-incrustantes com BSA. As membranas modificadas com N-vinil-2-pirrolidinona aumentaram 25% sua hidrofilicidade e exibiram a

melhor combinação de baixo *fouling* e alto fluxo. No entanto, constatou-se uma queda na permeabilidade, pois os polímeros enxertados bloquearam os poros da membrana.

2.4.2. Óxido de Grafeno

O interesse por materiais à base de carbono para aplicações em tratamento de água aumenta gradualmente ano a ano, principalmente devido à sua abundância e elevada área superficial (VU et al., 2017). Dentre esses materiais, o OG se sobressai, devido às suas propriedades de transporte únicas, aliadas a sua flexibilidade e a estrutura bidimensional de espessura atômica (GOH et al., 2015). Nos PSM, o OG normalmente aumenta a hidrofiliicidade da membrana devido a presença dos seus grupos funcionais (hidroxila, epóxi e carboxila) com alta afinidade pela água e também auxilia na adsorção de contaminantes, devido a sua alta área superficial (MAHLANGU et al., 2017). Além disso, contribui para deixar a membrana mais resistente à incrustação (ABDEL-KARIM et al., 2018). A seguir a Figura 2 apresenta estrutura do OG.

Figura 2: Estrutura bidimensional do OG.



Fonte: KINOSHITA et al. (2014).

De acordo com Koenig et al. (2012), a maioria dos resultados de simulações realizadas prevê que as membranas de OG podem ser muito mais seletivas e permeáveis do que as membranas atuais existentes. Segundo os autores, as excelentes propriedades químicas e mecânicas do OG formam uma barreira altamente seletiva que permite remover pequenas moléculas. As nanofolhas de OG podem ser empilhadas umas sobre as outras para formar filmes laminares ligados por pontes de hidrogênio. O espaço bem definido entre as camadas de OG

permite que as membranas possam separar moléculas por meio do mecanismo de exclusão de tamanho (JOSHI et al., 2014).

O OG pode interagir com uma série de outros materiais tais como polímeros e óxidos de modo a criar novos compósitos multifuncionais que possibilitam a remoção de contaminantes diversos de soluções aquosas (WANG et al., 2012). A seguir são apresentados alguns trabalhos promissores na área de PSM com OG.

Chong et al. (2018) estudaram o fluxo de permeação de água em membranas de MF de PES (tamanho de poro de 0,2 μm) modificadas com OG por quatro métodos diferentes filtração à baixa pressão e à alta pressão, evaporação à alta temperatura e imersão, este último método foi repetido por oito vezes. A eficiência das membranas foi testada com o corante vermelho de metila, um composto neutro que possui tamanho molecular muito próximo ao limite de massa molar de corte das membranas produzidas. Os corantes de alto peso molecular amarelo tartrazina (AT) e azul brilhante também foram testados. Independentemente do método, os resultados mostraram que houve uma redução da permeabilidade da água ao longo do tempo, devido à mudança na microestrutura da membrana que se tornou mais densa. As membranas modificadas por evaporação e filtração à alta pressão (10 bar) apresentaram comportamento semelhante quanto a diminuição dos fluxos de água em relação ao tempo e atingiram o estado estacionário mais rapidamente que as membranas produzidas pelos outros dois métodos. O desempenho de rejeição foi satisfatório alcançando valores superiores a 95%. Os autores evidenciaram que a pressão aplicada durante as filtrações aumentava a ordenação das nanofolhas de OG, alterando as configurações da microestrutura das membranas.

Hu e Me (2013) modificaram uma membrana de polisulfona porosa por revestimento de imersão em solução de dopamina, seguida por imersão em uma solução de 1,3,5-benzenotricarbonila e por fim em uma solução de OG. A imersão nestas duas últimas soluções foi repetida para criar um número de camadas específico, sendo sempre a última camada depositada composta por OG. O desempenho da membrana foi averiguado utilizando dois corantes orgânicos, o azul de metileno (AM) e a rodamina-WT, sendo as taxas de rejeição de 46 a 66% para o primeiro corante e de 93 a 95% para o segundo. De acordo com os autores, a rodamina-WT alcançou maiores remoções devido ao seu alto peso molecular e pela atração eletrostática entre o OG (negativo) e o corante (positivo).

Sheath e Majumder (2016) modificaram membranas de MF de nylon (tamanho de poro 0,2 μm) com óxido de grafeno reduzido (OGR) por dois métodos: auto-montagem de força capilar induzida por evaporação e técnica tradicional de filtração a vácuo. As membranas

produzidas pelo primeiro método foram imersas verticalmente em uma solução coloidal de OGR, após o processo de evaporação o OGR depositou na superfície da membrana. Apesar das membranas apresentarem o mesmo caráter químico, apresentaram diferenças no desempenho devido à técnica de deposição. Os corantes orgânicos AM e amarelo direto 50 foram removidos totalmente nas membranas produzidas pelo primeiro método, enquanto o corante laranja G obteve remoção de apenas 4%. Nas membranas modificadas por filtração à vácuo, removeu-se 12% deste corante, já para o AM a remoção foi de 63% e para o amarelo direto 50 a taxa de remoção foi de 80%. A permeabilidade das membranas da primeira técnica é aproximadamente cinco vezes maior do que da segunda, contradizendo o esperado, uma vez que para o aumento de fluxo era esperado que quanto menor a distância entre camadas do OGR, maior seria o fluxo (a filtração a vácuo aproxima camadas). Sendo assim, os autores concluíram que a microestrutura das membranas produzidas pela primeira técnica seria mais ordenada, levando ao aumento da permeabilidade.

Liu et al. (2016) investigaram como a variação do pH do OG influencia o processo de modificação por meio de filtração a vácuo de membranas de celulose (0,45 µm de tamanho de poro). Após a modificação as membranas foram avaliadas quanto a remoção de corantes que também tiveram o pH ajustado entre 1 e 11. O valor de pH tem impacto na rejeição e na permeação dos corantes através da membrana. Quando o valor do pH aumenta de 1 para 6, a densidade da carga negativa das folhas de OG aumenta, sendo que em pH 6 o espaço entre as nanofolhas é máximo e acima deste valor aumenta-se apenas a eletronegatividade do OG. A membrana exibiu desempenho superior para remoção de corantes eletronegativos (vermelho congô e carmin indigo) do que para eletropositivos (rodamina B e AM), devido às interações eletrostáticas entre a membrana e os corantes. Também se observou que com o aumento da densidade da carga na membrana de OG (pH entre 6 a 8), a rejeição aumenta devido à maior repulsão eletrostática entre OG e a molécula do contaminante eletronegativo, levando a uma queda no fluxo. Em pH superior a 8, a densidade de carga do GO é reduzida devido ao efeito de triagem iônica. Como resultado, o espaçamento entre as nanofolhas diminuiu, levando à diminuição da rejeição e aumento do fluxo.

2.4.3. *Moringa oleifera* Lam (MO) e demais Biopolímeros

A MO é uma planta de origem indiana que é comumente cultivada em regiões semiáridas, tropicais e subtropicais, devido a sua fácil adaptação as condições climáticas de regiões mais quentes (KUMARI et al., 2006). A planta pode ser utilizada com finalidades

diversas, destacando-se aplicações nos setores alimentícios, de fins terapêuticos, medicinais e cosméticos, como fonte de combustível e na área ambiental de tratamento de água como adsorvente ou coagulante (ANSELME; NARASIAH, 1998; BAPTISTA et al., 2015; GONÇALVES JUNIOR et al., 2013; KWAAMBWA; RENNIE, 2012).

Dentre os diversos usos da MO, pode-se extrair as proteínas da semente para aplicações acima citadas. A composição exata desse extrato proteico ainda não foi completamente elucidada, diversos componentes já foram identificados neste extrato. JAHN (1988) encontrou polipeptídios básicos de massa molecular entre 6 a 16 kDa, compostos principalmente por ácido glutâmico, prolina, metionina e arginina. Também já foram identificados proteínas catiônicas diméricas com massa molecular de cerca de 12-14 kDa e peptídeos de massa molecular entre 6,5-7,0 kDa (GASSENSCHMIDT et al., 1995; NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995; NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998).

Recentemente alguns biopolímeros estão sendo usados na modificação de membranas como substitutos aos polímeros tradicionais. De acordo com Hernández-aguirre et al. (2016), biopolímeros são bons agentes modificantes, devido a suas propriedades como não toxicidade, alta biocompatibilidade, capacidade de se ligar a água, biodegradabilidade e seletividade. Gupta e Nayak (2015) escreveram uma extensa revisão sobre o cenário de polímeros naturais provenientes de proteínas e suas aplicações. De acordo com os autores, os polímeros naturais podem substituir os sintéticos em diversas aplicações, além disso a demanda por eles deverá crescer em virtude do apelo ambiental envolvido. Em função de sua composição e características, o extrato proteico de MO pode ser considerado um biopolímero e sua aplicação como este agente para modificação de membranas continua inexplorado.

As sementes da MO contêm alta quantidade de proteínas (peptídeos catiônicos solúveis em água) que são facilmente extraídas por soluções salinas (OKUDA et al., 2001). Essas proteínas podem agir como uma polieletrólito natural (NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995; NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998) com característica de biopolímero de baixo custo. A seguir, são apresentados alguns trabalhos desenvolvidos com biopolímeros aplicados nos campos de PSM.

Boributh, Chanachai e Jiratananon (2009) modificaram membranas de MF de PVDF (tamanho de poro de 0,22 μm) com quitosana em concentrações e tempos de contato variados. A quitosana aumentou a hidrofiliabilidade superficial das membranas e o fluxo de água. As

membranas modificadas foram mais resistentes à incrustação da proteína BSA, do que as não modificadas.

Zhang et al. (2015) modificaram uma membrana de NF de PES com quitosana reticulada com solução de hexano contendo cloreto de *trimesoil* e testaram seu desempenho quanto a remoção de metais pesados. A membrana modificada obteve maior permeabilidade e maior retenção de metais pesados em relação a membrana pura.

Hernández-Aguirre et al. (2016) funcionalizaram membranas de polipropileno (PP) com ácido acrílico para enxertar com irradiação UV três biopolímeros diferentes (quitosana, amido de batata e celulose). Membranas de polipropileno (PP) são hidrofóbicas, após as modificações todas as membranas se tornaram mais hidrofílicas, em especial a membrana modificada com amido de batata, que alcançou o menor ângulo de contato com a água (0°). As membranas podem ser utilizadas para a remoção de íons metálicos, devido à afinidade destes com os grupos polares presentes nas membranas modificadas.

Qiu et al. (2015) propuseram um método fácil e eficaz para modificar membranas polipropileno (tamanho médio de poro de 0,40 µm) por meio da co-deposição de catecol (CCh, 600 Da) e polietilenoimina (PEI). A membrana depositada com relação em massa de CCh-PEI de 1:0,25 apresentou excelente hidrofiliabilidade e alto fluxo de água. Estas membranas foram usadas para descolorir soluções de corantes aniônicos e alcançaram eficiências de remoção superiores a 99%. Além disso, elas puderam ser reutilizadas em vários ciclos, após passarem por um processo de regeneração realizado com solução de NaOH (hidróxido de sódio).

2.5. Métodos de Caracterização

Uma série de técnicas utilizadas para caracterização de membranas e suas soluções modificadoras estão disponíveis na literatura, a seguir são apresentadas as técnicas aplicadas neste estudo.

2.5.1. Ângulo de Contato

O ângulo de contato descreve a afinidade de um determinado líquido (normalmente água) em relação à uma superfície, neste caso a da membrana. Estas informações são utilizadas para prever o comportamento da membrana perante a solução a ser filtrada. De acordo com Schafer (2005), quanto mais hidrofílica uma membrana, menor é sua tendência a apresentar

incrustação. Este comportamento é válido apenas para o caso no qual a solução de trabalho é predominantemente aquosa.

A característica de molhabilidade da membrana pode ser estudada por aplicação desta técnica. Para ângulos menores que 90° , a membrana é parcialmente molhada pela água e quanto mais próximo de 0° , mais hidrofílica é a superfície. Para valores de maiores que 90° , a superfície repele água, evitando ser molhada e quanto mais próximo de 180° , mais hidrofóbica se apresenta a superfície (SCHAFER, 2005).

2.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR mede o nível vibracional das moléculas e permite a caracterização dos grupos funcionais, bem como a interação entre eles. Nesta técnica, a superfície da amostra é bombardeada por um feixe de elétrons com intensidade variada que interagem com a mesma formando um espectro característico para cada uma. As análises podem ser realizadas com amostras líquidas ou na forma de filme. Especificamente no caso das membranas é possível avaliar as mudanças que ocorrem e como elas influenciam na morfologia e no desempenho das mesmas após serem modificadas (RAHIMPOUR et al., 2008).

2.5.3. Potencial Zeta

O Potencial Zeta não pode ser medido diretamente, por isso é calculado por meio do rastreamento do movimento de partículas carregadas em um campo elétrico. Em um campo elétrico, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamado de potencial Zeta. Ou seja, representa a diferença de tensão elétrica entre a superfície e a suspensão líquida. Quando uma camada de macromoléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial Zeta. Assim, o potencial Zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda (KUMAR; ISMAIL, 2015; MALVERN INSTRUMENTS TECHNICAL NOTE, 2011). O potencial Zeta permite determinar a carga superficial da membrana e também dos contaminantes em solução aquosa, de modo que se possa fazer previsões em relação ao comportamento do processo de filtração.

2.5.4. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica analítica versátil e não destrutiva amplamente utilizada para caracterização de materiais. Esta técnica fornece informações estruturais sobre as amostras analisadas. O método consiste em incidir radiação-X monocromática na amostra e medir a interferência construtiva da radiação refletida ou difratada nos planos cristalinos presentes na amostra. O resultado dessas interações traduz-se no aparecimento de um pico de difração (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 2004).

2.5.5. Técnicas de Microscopia (MEV e MET)

A observação de imagens por microscopia é capaz de fornecer informação visual direta da morfologia da membrana e dos agentes modificadores. As duas principais técnicas de microscopia utilizadas na investigação de morfologia são a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O MEV é um método simples e conveniente para caracterizar e investigar a estrutura das membranas microporosas. O aparelho consiste de um filamento metálico que ao ser aquecido gera um feixe de elétrons que passa através de lentes eletromagnéticas que os concentram e os guiam em direção à amostra. Ao atingir a amostra, os elétrons secundários são ejetados e recolhidos por detectores que os convertem em um sinal que é enviado para uma tela de visualização. Para evitar danos na superfície da membrana pelo feixe de elétrons, as amostras precisam ser revestidas com uma camada metálica condutora fina (normalmente ouro). A análise das imagens fornecidas permite uma visão clara da estrutura global de uma membrana (TYLKOWSKI; TSIBRANSKA, 2015).

O aparelho de MET consiste de um filamento de tungstênio (cátodo) que quando aquecido por alta voltagem, passa a emitir elétrons. Os elétrons são dirigidos ao ânodo, formando um feixe de elétrons que é direcionado para amostra utilizando-se de eletroímãs e um par de lentes condensadoras. Alguns elétrons se dispersam, enquanto a maioria deles segue para uma tela fosforescente ou película fotográfica, formando a imagem. A técnica é aplicada para determinar o tamanho e a forma de estruturas cristalinas e amorfas; inorgânicas e biológicas com resoluções de até 0,4 nm (TYLKOWSKI; TSIBRANSKA, 2015).

2.5.6. Parâmetros Relacionados ao Fluxo

A membrana pode ser caracterizada quanto a seu desempenho que é avaliado normalmente por parâmetros relacionados aos fluxos, tais como a permeabilidade à água, taxas de incrustação após a filtração de contaminantes e tamanho de poro com o uso de polímeros de tamanhos conhecidos ou por absorção de nitrogênio. As equações e a metodologias utilizada estão apresentadas no terceiro capítulo.

2.6. Contaminantes Testados

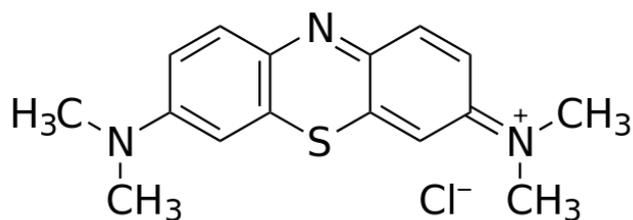
Neste item são apresentados os contaminantes modelos que foram usados para avaliar o desempenho das membranas puras e modificadas. Trabalhou-se com soluções aquosas de três corantes: o azul de metileno (AM), o amarelo tartrazina (AT) e o corante reativo Preto 5 (RP5), além do herbicida Diuron (Di).

2.6.1. Corante Azul de Metileno (AM)

O AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, 319,85 $g \cdot mol^{-1}$) é um composto aromático heterocíclico com característica catiônica e é produzido a partir da conversão química do dimetilnilina. Além disso, é um corante polar e altamente solúvel em água (4360 mg/100ml à 25°C) (BAUGHMAN; BANERJEE; PERENICH, 1996).

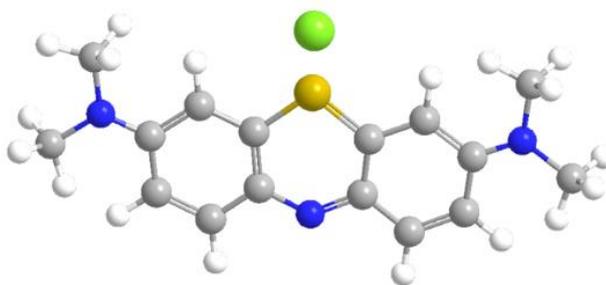
Este corante pode ser usado em indústrias farmacêuticas (medicamento antimicrobiano, tratamento para intoxicação por cianeto e nitrato e, também amigdalite e faringite aguda), bem como, pode ser utilizado para indicar contaminação de águas, identificar a presença de microrganismos e bactérias em leite, entre outros. Já na área química, é empregado em reações de oxirredução para estabelecer os compostos que podem ser removidos por um método fotométrico. Na indústria têxtil é um pigmento utilizado para colorir tecidos (LIU et al., 2012; MATHIVANAN; SARANAATHAN, 2017). No entanto, quando ingerido, AM pode apresentar algumas implicações nos seres humanos, tais como: aumento da frequência cardíaca, náuseas, vômitos e diarreia. Em contato com os olhos pode ocasionar queimaduras e, se for aspirado, a vítima pode apresentar sinais de cansaço, palpitação, cianose e convulsões (LIU et al., 2012; SENTHILKUMAAR et al., 2005; SHENG; XIE; ZHOU, 2009). Dada a sua vasta gama de aplicações, o AM pode ser encontrado em efluentes industriais e domésticos, sendo de extrema importância sua remoção a partir de soluções aquosas. As Figuras 3 e 4 apresentam a estrutura bi e tridimensional do AM.

Figura 3: Estrutura bidimensional do corante AM.



Fonte: Autora (2019).

Figura 4: Estrutura tridimensional do corante AM.

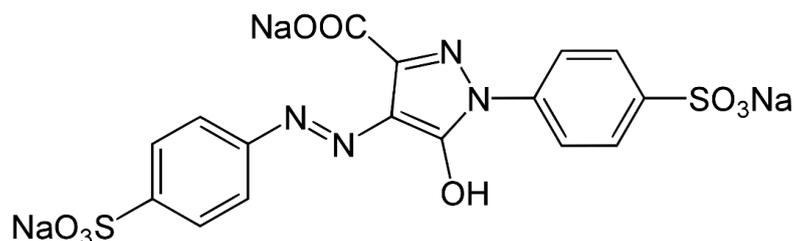


Fonte: ACS (2019).

2.6.2. Corante Amarelo Tartrazina (AT)

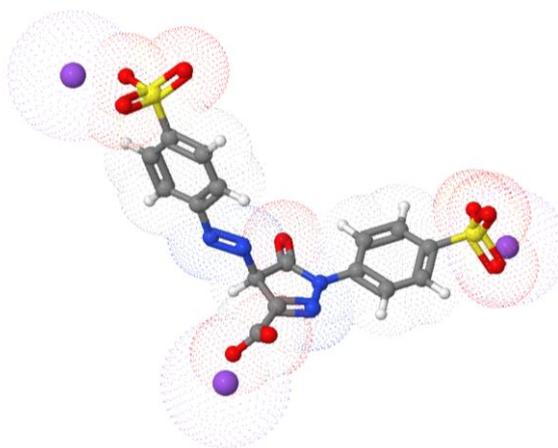
O AT ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, $534,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) é um corante aniônico do tipo monoazo ácido (Figuras 5 e 6) sintetizado a partir do alcatrão de carvão. Este corante é largamente utilizado nas indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos e até mesmo na produção de drogas ilegais como o ecstasy (LEULESCU et al., 2018; SHARRENBROCH; TOUGH; MATTHEWS, 2018). O AT é normalmente utilizado para substituir o corante natural betacaroteno, em virtude de ser mais barato. Diversos estudos indicam que o AT pode potencializar a hiperatividade e outros problemas comportamentais, causar asma, urticaria e até câncer (MITTAL; KURUP; MITTAL, 2007). Dada a ampla utilização do AT e sua alta solubilidade em água ($18\text{g}/100\text{ml}$ à 25°C) maximizam-se as chances deste corante ser encontrado em efluentes industriais (KIRK-OTHMER, 2000).

Figura 5: Estrutura bidimensional do corante AT.



Fonte: Autora (2019).

Figura 6: Estrutura tridimensional do corante AT.



Fonte: 3DCHEM (2019)

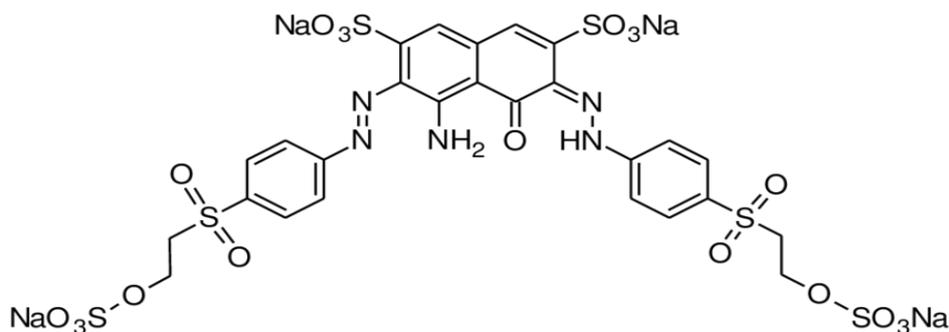
2.6.3. Corante Reativo Preto 5 (RP5)

O corante RP5 ($C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$, $991,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) é um corante pertencente ao grupo azo que é amplamente empregado em indústrias têxteis. Por se tratar de um corante reativo, apresenta um sistema cromofórico, que é encarregado pela cor; um grupo sulfonato, que garante sua solubilidade e o torna aniônico e, por fim, um grupo reativo que se liga covalentemente à fibra celulósica do tecido (ASPLAND, 1992).

Geralmente, os corantes reativos são encontrados em efluentes têxteis em uma faixa que varia de 10 a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). A presença deles no meio ambiente causa grandes problemas, uma vez que são altamente solúveis e apresentam baixa taxa de degradação (TOH et al., 2003). Estes corantes diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido na água, alteram a cor da água, dificultando a penetração dos raios solares que, por consequência, aumenta a mortalidade dos seres vivos presentes no meio aquático (LIU et al., 2004; PREVEN et al., 2001). Além disso, ressalta-se que corantes pertencentes ao grupo azo, podem provocar efeitos cancerígenos e mutagênicos a espécie humana (NAM;

RENGANATHAN; TRATNYEK, 2001; PREVEN et al., 2001). Neste contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos eficazes para remoção deste corante em efluentes. A Figura 7 apresenta a estrutura do corante RP5 na sua forma bidimensional.

Figura 7: Estrutura bidimensional do corante RP5.



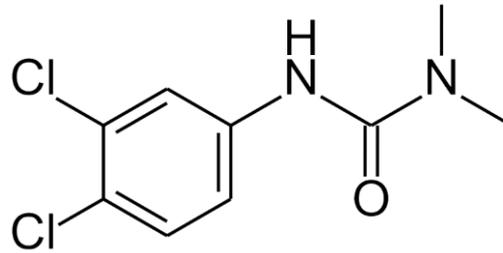
Fonte: Autora (2019)

2.6.4. Herbicida Diuron (Di)

O Di ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$, $233,1 \text{ g.mol}^{-1}$) é um composto pertencente ao grupo das feniluréias (PRATA et al., 2014) utilizado como herbicida na lavouras de cana-de-açúcar, algodão, café, banana, entre outras (BOEIRA et al., 1998). Sua molécula é pouco polar (influenciada pelas características físico-químicas do solo, no qual é aplicado), é não-ionizável e possui baixa solubilidade em água (42 mg.L^{-1} à 25°C) (GIACOMAZZI; COCHET, 2004).

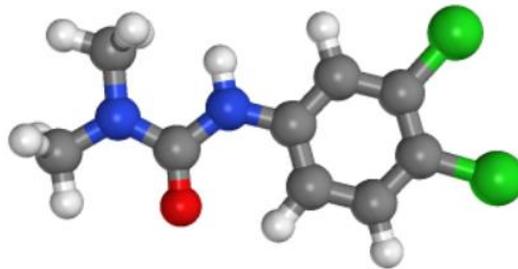
Trata-se de uma espécie química que apresenta um longo tempo de meia-vida, tornando-o altamente tóxico ao ambiente se um volume elevado for aplicado ao solo (INOUE et al., 2008). É por meio do solo que este herbicida pode contaminar o ambiente aquático, o que preocupa os órgãos ambientais, pois sua aplicação descontrolada pode contaminar desde a escala local e até a global (KONSTANTINO; HELA; ALBANIS, 2006). Com isso, o Di também pode contaminar os alimentos que são consumidos pelos humanos e em certos casos pode ser responsável por malformações congênitas, efeitos mutagênicos e carcinogênicos (FERRER; CABRAL, 1991). Sendo assim, torna-se necessário medidas para evitar a contaminação deste herbicida em meio aquático. As Figuras 8 e 9 apresentam a estrutura bi e tridimensional do Di, respectivamente.

Figura 8: Estrutura bidimensional do herbicida Di.



Fonte: Autora (2019).

Figura 9: Estrutura tridimensional do herbicida Di.



Fonte: 3DPRINT (2019).

2.7. Considerações sobre a Revisão Bibliográfica

Baseando-se em toda revisão apresentada demonstrou-se a necessidade de mais estudos na área de PSM, explorando a utilização de materiais como o TiO₂ e o OG para modificação de membranas, a fim de melhorar a seletividade, diminuir a incrustação e aumentar o fluxo de permeado, de modo que possa se contornar os principais problemas associados à aplicação desta tecnologia. Ademais, o trabalho apresenta-se como inovador, pois propõe a utilização do extrato proteico da MO como uma biopolímero para modificar membranas.

CAPÍTULO III

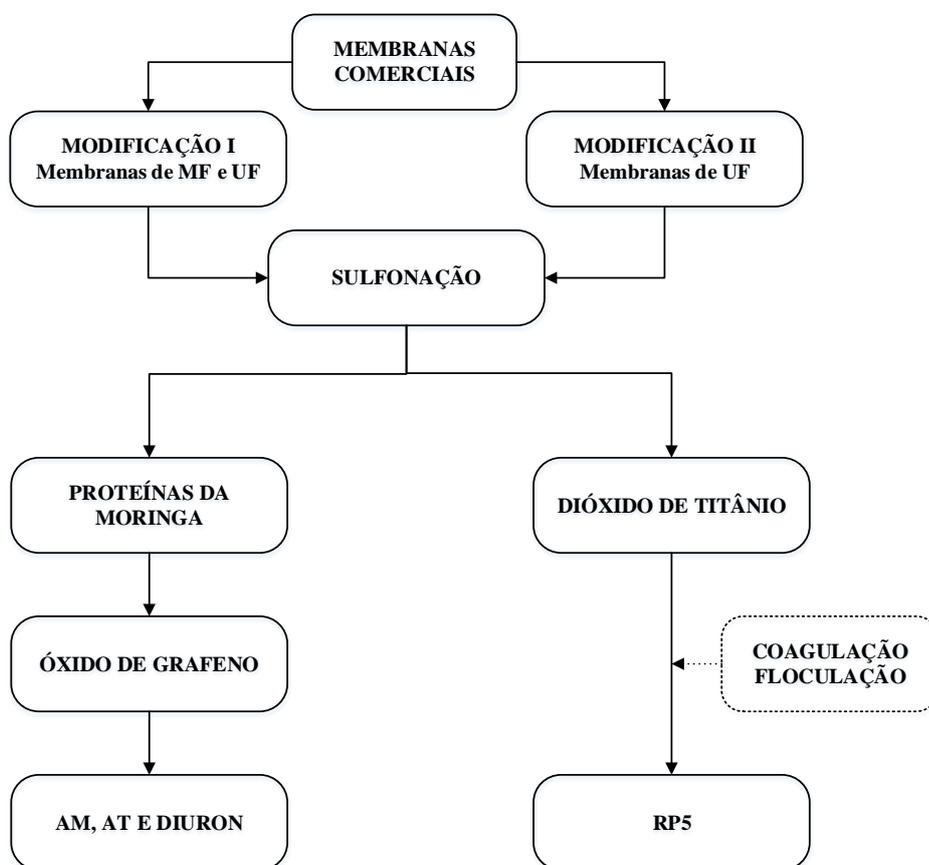
3. METODOLOGIA

Neste capítulo está apresentado em detalhes a metodologia utilizada para alcançar os objetivos propostos neste trabalho. Os experimentos foram realizados majoritariamente no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em parceria com Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP). Uma parte dos testes foi realizada no Laboratório de Investigação Química do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho (UMinho) na cidade de Guimarães em Portugal.

3.1. Fluxogramas de Trabalho

A Figura 10 apresentada a seguir um esboço dos processos das modificações realizadas ao decorrer da pesquisa.

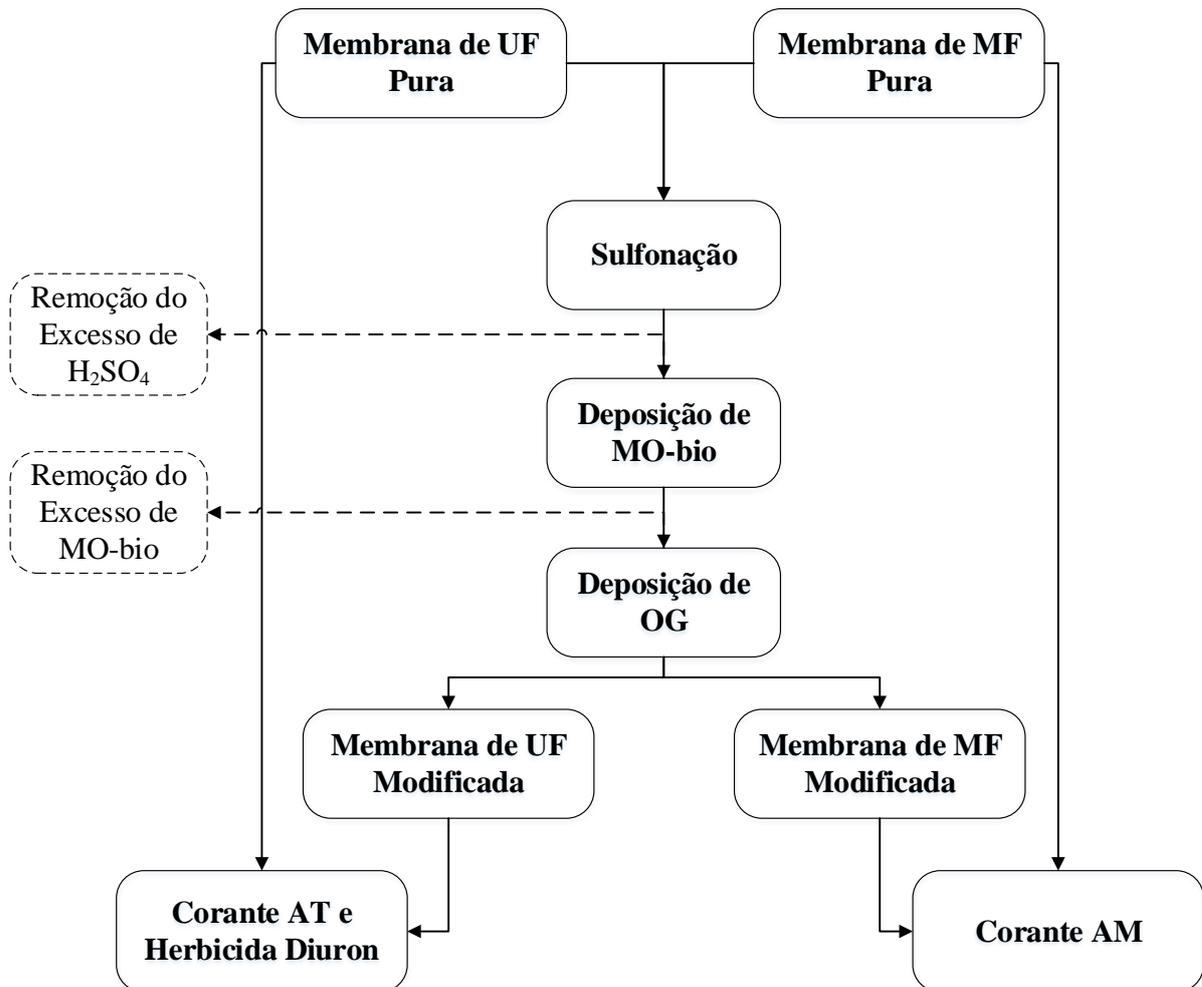
Figura 10: Fluxograma geral das modificações das membranas.



Fonte: Autora (2019).

A Figura 11 apresenta os processos desenvolvidos para a Modificação I, a qual foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa (realizada na UMinho), modificou-se membranas de MF de PES, testando-as para remoção do corante AM (Merck). Na segunda etapa (realizada na UEM) avaliou-se a modificação de membranas de UF de PES, utilizando-as para remoção do corante AT e do herbicida Di. As membranas foram modificadas com soluções de ácido sulfúrico, solução biopolimérica de MO e OG.

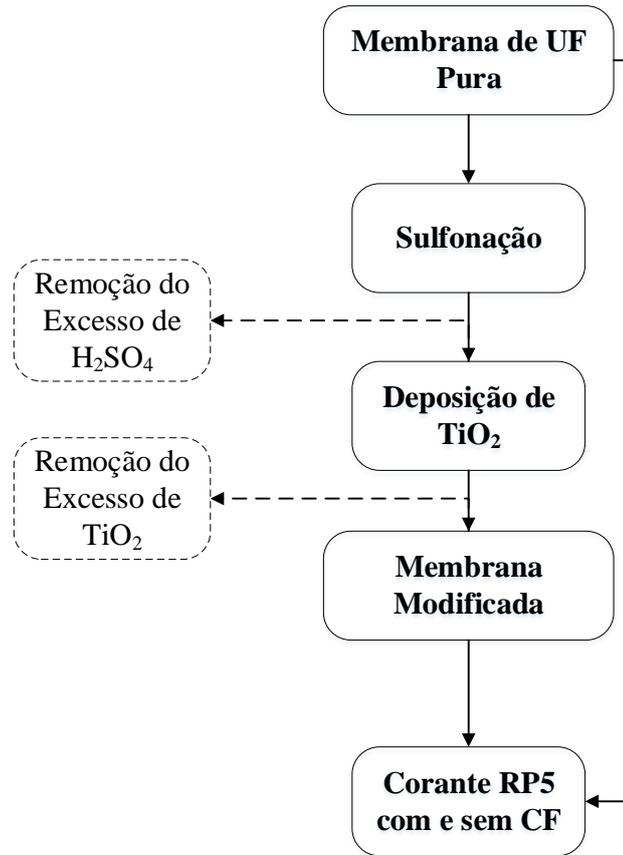
Figura 11: Fluxograma proposto para a modificação I.



Fonte: Autora (2019).

A Figura 12 apresenta os processos desenvolvidos para modificação II, na qual avaliou-se a modificação de membranas de UF de PES com TiO_2 em conjunto com coagulação/floculação (CF) prévia utilizando MO com agente coagulante/floculante na remoção do corante têxtil RP5.

Figura 12: Fluxograma proposto para a modificação II.



Fonte: Autora (2019).

A metodologia de modificação das membranas em todos os casos estudados foi realizada pela técnica denominada filtração assistida por pressão, que como visto no capítulo anterior, consiste em filtrar soluções sob pressão para modificar a membrana. Os contaminantes testados foram escolhidos de acordo com as interações previstas entre o contaminante e a superfície da membrana modificada. Nos itens a seguir estão descritos, de forma detalhada, os procedimentos envolvidos em cada modificação abordada.

3.2. Modificação I – Membranas de MF – Etapa I

Neste item está descrito a metodologia referente as modificações de membranas de MF que foram realizadas no Laboratório de Investigação Química da Universidade do Minho em Guimarães, Portugal.

3.2.1. Preparo da Soluções Modificadoras

A metodologia de preparo das soluções utilizadas para modificação das membranas está apresentada a seguir. Por padrão, todas as soluções foram preparadas com água deionizada, caso o contrário não seja especificado.

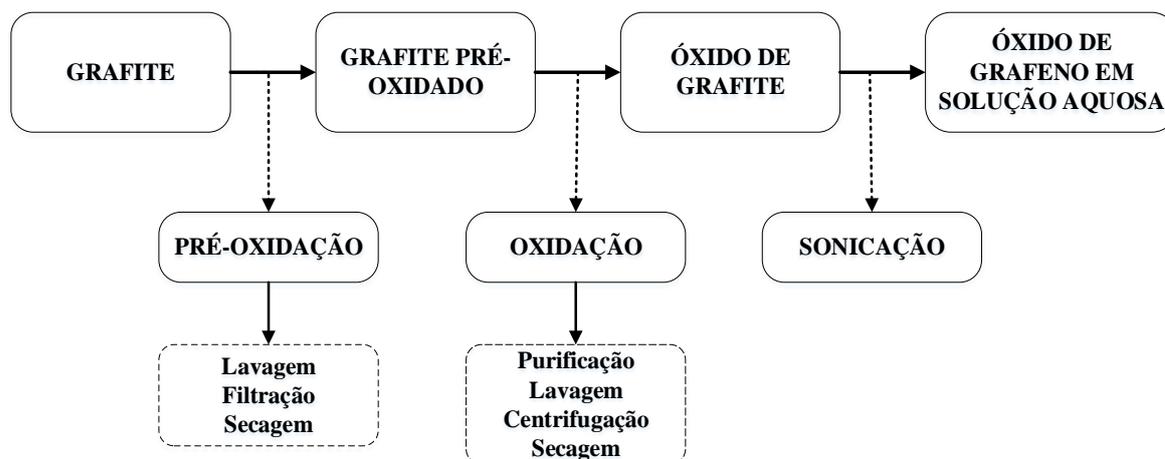
Inicialmente, uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) na concentração de 5% (m/m) foi preparada a partir um reagente analítico com grau de pureza $\geq 98\%$ (Anidrol).

Em seguida, uma solução proteica preparada a partir de sementes de MO gentilmente cedidas pela Universidade Federal do Sergipe (Aracaju-Sergipe) foi preparada para modificação das membranas. Diferentes quantidades de semente de MO moída foram misturadas com uma solução salina de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 1 mol.L^{-1} e batidas por 3 minutos em um liquidificador. A solução resultante foi agitada com auxílio de uma barra imantada e um agitador magnético por 30 minutos, por fim foi filtrada à vácuo em papel qualitativo (MADRONA et al., 2010). A quantidade de proteína extraída a partir das sementes foi determinada pelo método de Lowry et al. (1951). Esta solução, altamente proteica, foi denominada de solução biopolimérica de *Moringa oleífera* (MO-bio).

O OG foi sintetizado pelo método de Hummer's modificado, adaptado por Yamaguchi, Bergamasco e Hamoudi (2016). As etapas da metodologia utilizada estão representadas de forma simplificada na Figura 13.

A primeira etapa da produção do OG corresponde a pré-oxidação da grafite. Em um balão de fundo redondo foram adicionados ordenadamente os seguintes reagentes: 5 g de grafite em pó, 2,5 g de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 2,5 g de óxido fosfórico (P_2O_5) e 18 ml de ácido sulfúrico H_2SO_4 ($\geq 98\%$). A mistura resultante foi mantida sob refluxo com agitação constante a temperatura de 80°C durante o período de 5 horas. Em seguida, o aquecimento foi cessado e diluiu-se a mistura com 1 L de água deionizada. O pó de grafite pré-oxidado foi filtrado e lavado com água deionizada para eliminar o excesso de ácido. O material obtido foi seco em estufa a 60°C por 12 horas.

Figura 13: Fluxograma geral da produção do OG em dispersão aquosa.



Fonte: Autora (2019).

Na etapa de oxidação, 1 g de grafite pré-oxidado obtido na etapa anterior foi misturado com 23 ml de H_2SO_4 sob agitação em um banho de gelo e lentamente adicionou-se 3 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$), mantendo a temperatura da mistura abaixo de $35^\circ C$. Depois da completa adição de $KMnO_4$, a mistura foi retirada do banho de gelo, a temperatura do agitador magnético ajustada para $35^\circ C$ e a reação continuada por 2 horas. Em seguida, adicionou-se lentamente 46 ml de água deionizada, garantindo que a temperatura da mistura permanecesse inferior à $50^\circ C$ e o sistema reacional foi mantido sob agitação por mais 2 horas. Com intuito de terminar a reação 140 ml de água deionizada e 2,5 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 %) foram adicionados à mistura. A mistura foi mantida à temperatura ambiente e, após 24 horas, o sobrenadante foi decantado, centrifugado e lavado com ácido clorídrico (HCl , 10 %), seguido para lavagem com água deionizada. Este procedimento foi repetido várias vezes para remover os íons metálicos e os ácidos remanescentes. O OG em película foi obtido por secagem em estufa por 12 horas a $60^\circ C$. Todos os reagentes mencionados foram comprados da marca Anidrol.

A dispersão de trabalho foi obtida pela esfoliação da película OG em água deionizada, utilizando um equipamento ultrassom (modelo UP400st com ponteira S24d22D de $3,8\text{ cm}^2$) por 10 minutos sob potência de 100 W, seguido de centrifugação a 3500 rpm por 30 minutos em uma centrífuga (Marca Beckman Coulter – Modelo Allegra X-15R com rotor SX4750A) para remover o óxido de grafite não esfoliado. Uma solução de OG comercial ($2\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, Sigma Aldrich) foi usada para construir uma curva de calibração no espectrofotômetro UV-VIS

(Marca HACK – Modelo DR5000) em 660 nm para avaliar a concentração da solução OG sintetizada em laboratório (KONIOS et al., 2014).

Na Universidade do Minho, a dispersão foi sonicada em um banho ultrassônico (Marca Selecta P – Modelo 3000512) por 3 horas e posteriormente centrifugada a 3500 rpm por 45 minutos (centrífuga da Marca Selecta P – Modelo Centronic BLT com rotor número 7001407 e *bucket* número 7001700).

3.2.2. Caracterização das Substâncias Modificadoras

As soluções utilizadas na modificação das membranas foram caracterizadas de acordo com técnicas e equipamentos descritos abaixo. Toda a caracterização foi realizada na UEM, caso não seja especificado o contrário.

As propriedades da estrutura cristalográfica do OG na forma de filme e o seu precursor, a grafite em pó foram obtidas por difração de raios-X (DRX) (D8 Advance da Bruker). As amostras foram expostas ao raio-X com ângulo 2θ variando entre 5° e 80° , no passo de 0,2, operando com uma fonte de radiação de cobre, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A distância interlamilar (*d-spacing*) entre as camadas de OG foi determinada pela equação de Bragg apresentada a seguir (ALADEKOMO; BRAGG, 1990):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Equação 1}$$

na qual, λ representa o comprimento de onda do raio-X do cobre (0,15406 nm), d é o espaço entre as camadas adjacentes de OG e θ é o ângulo de difração ou ângulo de Bragg do plano referente ao pico.

As soluções de OG e MO-bio foram analisadas para verificação da dependência do Potencial Zeta com o pH (Marca Beckman Coulter Delsa – Modelo Delsa™ Nano Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer).

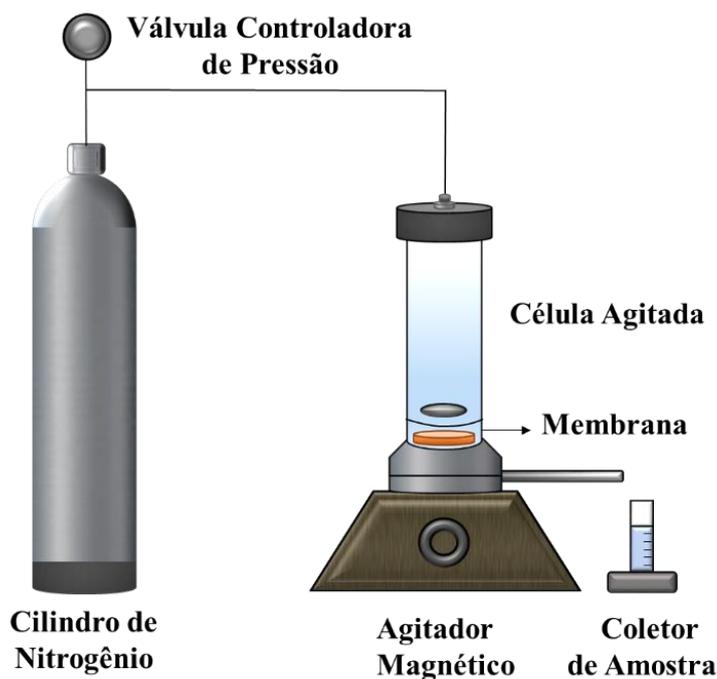
As sementes de MO, o MO-bio, o OG e a grafite foram caracterizados por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Marca Shimadzu Scientific Instruments – Modelo IRAffinity-1S HATR-10). As amostras em pó foram misturadas com KBr (Sigma-Aldrich) numa razão de 1:100 (massa/massa) para formar uma pastilha que pudesse ser analisada. Amostras líquidas e laminares foram avaliadas diretamente no aparelho, utilizando um sensor de refletância total atenuada (ATR-FTIR). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises de FTIR foram realizadas na Universidade do Minho.

As micromorfologias do OG filme, grafite e das sementes da MO foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (Marca Quanta FEI – Modelo 250). As amostras foram previamente revestidas por metalização com uma fina camada de ouro para que pudessem conduzir eletricidade, utilizada na obtenção de imagens. O aparelho foi operado em condições de alto vácuo com parâmetros ajustados de acordo com a amostra avaliada. Uma gota da solução aquosa de OG foi depositada sobre uma grade de cobre coberta com *formvar* e foi observada em microscópio eletrônico de transmissão (Marca JEOL JEM – Modelo 1400) operando a 120 kv.

3.2.3. Modificação das Membranas de MF – Modificação I – Etapa I

Inicialmente, as membranas de MF (47 mm de diâmetro, tamanho médio de poro 0,2 μm da marca Sartorius) foram previamente lavadas com água deionizada para remover a película de conservação característica das membranas comerciais. Em seguida as membranas foram colocadas no módulo de filtração de aço inoxidável com área efetiva de filtração de $1,257 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ com simulação de fluxo tangencial (Marca Sterlitech – Modelo HP4750), onde foram modificadas e testadas. A Figura 14 ilustra um esboço do equipamento utilizado.

Figura 14: Representação esquemática do sistema de filtração com célula agitada.



Fonte: Autora (2019).

Primeiramente, a solução de H₂SO₄ foi filtrada pela membrana para aumentar a quantidade de grupos sulfônicos na superfície da membrana, garantindo uma carga superficial negativa (BAE; TAK, 2005a). Em seguida, a solução de MO-bio foi filtrada por duas vezes e subsequentemente a solução de OG foi permeada. Após a filtração das soluções de ácido e biopolímero, foi filtrado 50 ml de água através da membrana para remoção dos possíveis resíduos contidos nela.

A solução de MO-bio foi usada em pH natural (~5,5) e a solução OG foi ajustada para pH 10, visando maximizar a interação eletrostática entre elas (verificar análise do Potencial Zeta no item 4.1.3). As membranas foram modificadas com soluções de concentrações variadas de OG e MO-bio, no entanto o volume das soluções de modificação foi mantido constante em 30 ml. Para efeitos comparativos preparou-se e testou-se uma membrana modificada apenas com solução de MO-bio e outra, apenas com OG, também se testou uma membrana sem modificação alguma (MF₀). Para garantir a reprodutibilidade no método de modificação proposto, o pH das soluções modificadoras foi medido após a filtração pelas membranas. As membranas foram testadas imediatamente após modificações e todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Na Tabela 1 estão dispostas as informações sobre a variação de concentrações das modificações realizadas.

Tabela 1: Denominação das membranas de MF e concentração das soluções MO-bio e OG adotadas nas modificações.

Denominação das Membranas	Concentração de MO-bio (mg.L⁻¹)	Concentração de OG (mg.L⁻¹)
MF ₀	0	0,0
MF _{MO-bio500-OG25}	500	25,0
MF _{MO-bio1500-OG25}	1.500	25,0
MF _{MO-bio3000-OG25}	3.000	25,0
MF _{MO-bio1500-OG12.5}	1.500	12,5
MF _{MO-bio1500-OG37.5}	1.500	37,5
MF _{OG25}	0	25,0
MF _{MO-bio1500}	1.500	0,0

O método de Lowry et al. (1951) foi aplicado para quantificação da quantidade de proteínas presentes na solução de MO-bio e sua concentração na corrente permeada. A quantidade de proteína retida foi calculada pela diferença entre a quantidade de massa proteica alimentada e permeada pela membrana. A concentração de OG alimentada e permeada através

das membranas foi lida em espectrofotômetro UV-VIS (Marca HACK – Modelo DR5000) no comprimento de onda de 660 nm (KONIOS et al., 2014).

3.2.3.1. Caracterização das Membranas de MF

As membranas pura e modificada (com melhor desempenho geral na etapa de filtração) foram caracterizadas por meio de análises físico-químicas e morfológicas descritas a seguir.

A hidrofiliabilidade superficial das membranas foi medida em um goniômetro (OCA 15 PLUS – Marca DataPhysics). Antes das medidas, as membranas foram secas por 12 horas a temperatura de 30°C. Utilizou-se uma microseringa com agulha de aço inoxidável para colocar uma gota de água na superfície da membrana em pelo menos cinco locais diferentes, visando diminuir os erros na análise. Tal análise foi realizada na Universidade do Minho em Portugal.

Para verificar se as modificações foram efetivas, os grupos funcionais das membranas foram analisados por ATR-FTIR com números de onda variando entre 4000 a 400 cm^{-1} . Antes das análises as membranas foram secas por 12 horas a temperatura de 30°C.

As morfologias da superfície superior e da seção transversal das membranas foram observadas usando um microscópio eletrônico de varredura (Marca Quanta FEI – modelo 250). Para evitar a deformação mecânica da seção transversal, as amostras foram fraturadas após imersão em nitrogênio líquido. Todas as amostras analisadas foram previamente secas (12 horas e temperatura 30°C) e depois metalizadas com ouro para permitir a formação das imagens.

O tamanho médio do poro foi avaliado por meio do método de adsorção de N_2 usando uma isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Micromeritics ASAP 2020).

3.2.3.2. Análise do Desempenho das Membranas de MF

Os testes de filtração foram conduzidos em uma célula agitada de aço inox como a apresentada na Figura 14. Inicialmente, cada membrana foi compactada com água deionizada por 30 minutos à pressão de 3,5 bar até obtenção do estado estacionário. Então variou-se a pressão e mediu-se o fluxo de permeado para determinar a permeabilidade hidráulica da membrana (L_p), representada matematicamente pelo coeficiente angular da equação 2, a qual representa a permeabilidade à água para uma membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$J_P = L_p \Delta P \quad \text{Equação 2}$$

na qual, J_P representa o fluxo de permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$) e ΔP é a variação de pressão transmembrana (bar).

O fluxo de permeado foi determinado pela coleta e pesagem das amostras permeadas pela membrana em intervalos determinados de tempo, sendo calculado pela Equação 3:

$$J_P = \frac{m}{\rho \cdot t \cdot A} \quad \text{Equação 3}$$

em que, m é a massa de permeado coletada (kg), ρ massa específica do fluido permeado ($kg.L^{-1}$), t é o tempo de coleta da amostra (h) e A é a área efetiva de filtração da membrana (m^2).

Para tanto, as membranas foram compactadas como previamente descrito, em seguida o fluxo de água inicial (J_0) foi avaliado, seguido pelo fluxo de contaminante (J_1) e último o fluxo de água final (J_2). Os fluxos foram acompanhados por 90 minutos sob pressão de 3 bar e foram medidos em intervalos de tempos regulares. Uma solução de corante AM na concentração de 10 mg.L^{-1} foi usada como contaminante alvo na avaliação do desempenho das membranas. Antes da avaliação final do fluxo de água realizou-se uma lavagem hidráulica física na superfície da membrana, na qual 100 ml de água foram colocados no módulo e mantidos sob agitação por 10 minutos. A média dos valores dos fluxos estabilizados foi utilizada para cálculo dos fluxos médios de permeado. Os parâmetros de recuperação de fluxo (RF) e remoção de contaminante estão apresentados Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\text{RF (\%)} = \frac{J_2}{J_0} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Remoção do Contaminante (\%)} = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

em que, J_0 representa o fluxo de água inicial, J_2 representa o fluxo de água final, C_1 e C_0 denotam a concentração do contaminante nas correntes de permeado e alimentação, respectivamente.

A concentração de AM foi medida em espectrofotômetro UV-Vis (Marca Shimadzu – Modelo UV-1800) no comprimento de onda de 665 nm, utilizando uma curva padrão previamente construída para o intervalo de 0 a 15 mg.L^{-1} .

Os efeitos relacionados à incrustação foram avaliados por meio da taxa total de incrustação (R_t) que corresponde ao somatório das taxas de incrustação reversível (R_r) e de

incrustação irreversível (R_{ir}). Tais taxas foram avaliadas pelas equações 6, 7 e 8, respectivamente (AYYARU; AHN, 2017).

$$R_t(\%) = \left(1 - \frac{J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

$$R_r(\%) = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0}\right) \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

nas quais, J_0 , J_1 e J_2 representam os fluxos de água inicial, contaminada e água final, respectivamente.

3.3. Modificação I – Membranas de UF – Etapa II

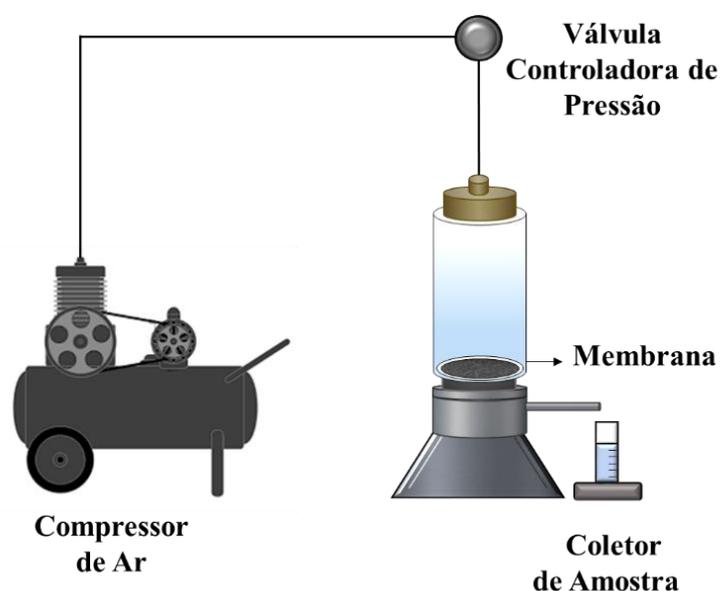
Após desenvolvida a metodologia de modificação com soluções de ácido sulfúrico, solução biopolimérica de Moringa e OG para membranas de MF, optou-se por aplicar a mesma metodologia para membranas de UF. Esta segunda etapa da Modificação I foi realizada no LGCPA na UEM. As particularidades desta etapa estão descritas a seguir com detalhamento das principais variações realizadas em relação à etapa anterior.

3.3.1. Modificação, Caracterização e Desempenho das Membranas de UF

As membranas de UF (47 mm de diâmetro e massa molecular de corte de 300 kDa da marca Millipore) passaram pelo mesmo processo de lavagem inicial descrito para as membranas de MF. Depois, as membranas foram alocadas em um módulo filtração construído em aço inoxidável com área efetiva de filtração de $1,134 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, operando com fluxo do tipo perpendicular (*dead end*), onde foram modificadas e depois testadas.

O processo de modificação realizado para as membranas de UF foi similar ao descrito para as membranas de MF. A modificação foi iniciada com a filtração de 25 ml de solução de H_2SO_4 (5%, m/m), seguida pela filtração de solução MO-bio (pH natural ~ 5,5) e, por fim, passagem da solução de OG (pH 10). Um volume de 25 ml de água foi percolado através da membrana após a filtração das soluções de ácido e biopolímero para remover os possíveis resíduos remanescentes. O volume de água foi diminuído em relação a modificação das membranas de MF, pois foi verificado que a menor quantidade surtia o mesmo efeito. A Figura 15 mostra um esboço do equipamento utilizado.

Figura 15: Representação esquemática do sistema de modificação e de filtração com ar pressurizado.



Fonte: Autora (2019).

A Tabela 2 apresenta a denominação das membranas e as concentrações das soluções de MO-bio e OG usadas durante as modificações, o volume de cada uma das soluções foi mantido fixo em 25 ml. Além disso, foram preparadas e testadas membranas apenas com MO-bio ou OG, bem como uma membrana de UF sem modificação (UF₀) também foi testada.

Tabela 2: Denominação das membranas de UF e concentração das soluções MO-bio e OG usadas nas modificações.

Denominação das Membranas	Concentração de MO-bio (mg.L ⁻¹)	Concentração de OG (mg.L ⁻¹)
UF ₀	0	0
UF _{MO-bio200-OGO20}	200	20
UF _{MO-bio400-OG20}	400	20
UF _{MO-bio600-OG20}	600	20
UF _{MO-bio400-OG10}	400	10
UF _{MO-bio400-OG30}	400	30
UF _{OG20}	0	20
UF _{MO-bio400}	400	0

A mesma metodologia usada nas membranas de MF para cálculo da retenção proteica da solução de MO-bio foi aplicada (LOWRY et al., 1951). As membranas também foram

testadas imediatamente após modificações e todas os experimentos foram realizadas à temperatura ambiente. Conforme se observa neste segundo tipo de modificação, optou-se por se trabalhar com uma maior quantidade de biopolímero em relação a quantidade de OG, no intuito de verificar se o biopolímero seria capaz de melhorar a eficácia das membranas.

Uma vez preparadas, as membranas de UF modificadas prosseguiram para o mesmo procedimento de filtração adotado para as de MF com algumas variações descritas a seguir. Ao decorrer dos testes iniciais, foi notado que o tempo de compactação de 30 minutos não garantia a estabilidade do fluxo de água, por isso condições distintas de 60 minutos a pressão de 7 bar foram adotadas. Em seguida, mediu-se a permeabilidade. A pressão de trabalho escolhida para operação foi de 6 bar e o contaminante selecionado para os testes foi corante AT (Quatro Rodas) com concentração inicial de 15 mg.L⁻¹. O procedimento de limpeza hidráulica também foi alterado em virtude da mudança no tipo de módulo, que não permitia a agitação interna. Um volume de 100 ml de água foi alimentado e deixado em repouso dentro do módulo por 60 minutos e, subsequentemente, deu-se início a avaliação do fluxo final de água. A concentração de AT foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Marca Hack – Modelo DR5000) no comprimento de onda de 425 nm, utilizando uma curva padrão construída no intervalo de 0 a 30 mg.L⁻¹.

Todos os parâmetros característicos de processos com membranas apresentados no item 3.2.3.2 foram calculados para as membranas de UF modificadas e a melhor membrana também passou pelo processo de caracterização descrito no item 3.2.3.1.

Em virtude da disponibilidade de equipamento e materiais, nesta etapa do trabalho optou-se por medir o tamanho de poro, através da filtração de polímeros de tamanhos conhecidos pela membrana, ao invés da técnica de BET. Analisando a quantidade de carbono orgânico total (COT, equipamento Shimadzu 5000) nas correntes de alimentação e permeado foi possível se estimar o tamanho molecular de corte da membrana modificada. Duas soluções foram filtradas pela membrana, a primeira de PEG (polietilenoglicol, 1500 Da) e a segunda PVP (polivinilpirrolidona, 40.000 Da), ambas com concentração de 500 mg. L⁻¹. A metodologia de filtração foi a mesma aplicada para os contaminantes, bem como a determinação da porcentagem de retenção dos polímeros (equação 5).

Além disso, a membrana que apresentou o melhor resultado durante os testes com o corante AT, também foi testada para remoção de Di (Nortox). Além do mais, foi realizada uma variação no método de sulfonação, que passou a ser por imersão em solução de ácido sulfúrico. Essa mudança na metodologia da sulfonação foi realizada com o objetivo principal de se

umentar o fluxo pela membrana. A membrana foi colocada em um *becker* com 50 ml de H₂SO₄ (5%, m/m) e o sistema foi agitado a 150 rpm (Incubadora da Marca Tecnal – Modelo Te 4200) por 30 minutos, sendo depois superficialmente lavada com água e disposta no módulo para as demais modificações. A eficiência desta modificação híbrida foi avaliada em termos da remoção do AT e do Di. A Tabela 3 apresenta as membranas produzidas e testadas nesta etapa.

Tabela 3: Denominação das membranas UF imersas em ácido sulfúrico e concentração das soluções MO-bio e OG usadas nas modificações.

Denominação das Membranas	Concentração de MO-bio (mg.L⁻¹)	Concentração de OG (mg.L⁻¹)
UF _{MO-bio400-GO20(AT)}	400	20
UF _{MO-bio400-GO20(Di)}	400	20
UF _{dMO-bio400-GO20(AT)}	400	20
UF _{dMO-bio400-GO20(Di)}	400	20

Observação: O nome contaminante testado é colocado a frente do nome da membrana, enquanto que as membranas que passaram por mudança do método de sulfonação, receberam o subíndice “d” a frente da denominação UF.

3.4. Modificação II – CF seguida de Filtração em Membranas de UF

Neste item está apresentada a metodologia referente ao processo combinado de CF seguido de filtração em membranas de UF puras e modificadas. Ressalta-se que o propósito não foi estudar com profundidade a CF, e sim, o processo de filtração em membranas modificadas.

3.4.1. Preparação e Caracterização do Corante RP5

A partir do corante RP5, gentilmente doado pela Chemistry Texpal, foi preparada uma solução na concentração de 10 mg.L⁻¹. As amostras foram caracterizadas antes e após a CF pelos seguintes parâmetros: concentração de corante, cor aparente, pH, potencial zeta, tamanho de partícula e índice de polidispersão (PDI). Todos os ensaios foram realizados em triplicata e seguiram as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

A concentração de corante foi obtida em espectrofotômetro UV-Vis (Marca DR5000 – Modelo HACH) em um comprimento de onda de 597 nm, usando uma curva padrão previamente construída no intervalo entre 0 a 15 mg.L⁻¹. A cor aparente também foi avaliada

no mesmo aparelho. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital (Orion VersaStar – Marca Thermo Scientific). O potencial Zeta, o tamanho de partículas e o índice PDI foram medidos com o equipamento da marca Beckman Coulter Delsa, modelo Delsa™ Nano Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer.

3.4.2. Processo Prévio de Coagulação/Floculação (CF)

O processo de CF foi utilizado como um tratamento prévio à filtração em membranas de UF pura e modificadas, sendo assim utilizou-se condições já estabelecida por outros pesquisadores (JUNIOR; BARROS; PEREIRA, 2013). A solução coagulante foi preparada pela adição de 1 g de semente de MO com 100 ml de solução de cloreto de cálcio CaCl_2 (0,03M), a qual foi agitada em um liquidificador por 3 minutos. A mistura resultante foi colocada em um *becker* e mantida sob agitação (sistema de agitação magnética a 250 rpm) por 30 minutos, em seguida, foi filtrada à vácuo em filtro qualitativo e utilizada imediatamente nos testes de coagulação (MADRONA et al., 2010).

Os ensaios de coagulação foram conduzidos em um equipamento de *jar-test* (Marca Nova Ética – Modelo 218 LDB) simultaneamente com quatro amostras de RP5 em recipientes de 1 L de capacidade. As seguintes condições foram aplicadas durante os ensaios: concentração de coagulante de 600 mg.L^{-1} , agitação rápida de 95 rpm por 2 minutos, agitação lenta de 35 rpm por 20 minutos e tempo de sedimentação de 30 minutos (JUNIOR; BARROS; PEREIRA, 2013).

3.4.3. Processo de Modificação e Caracterização das Membranas

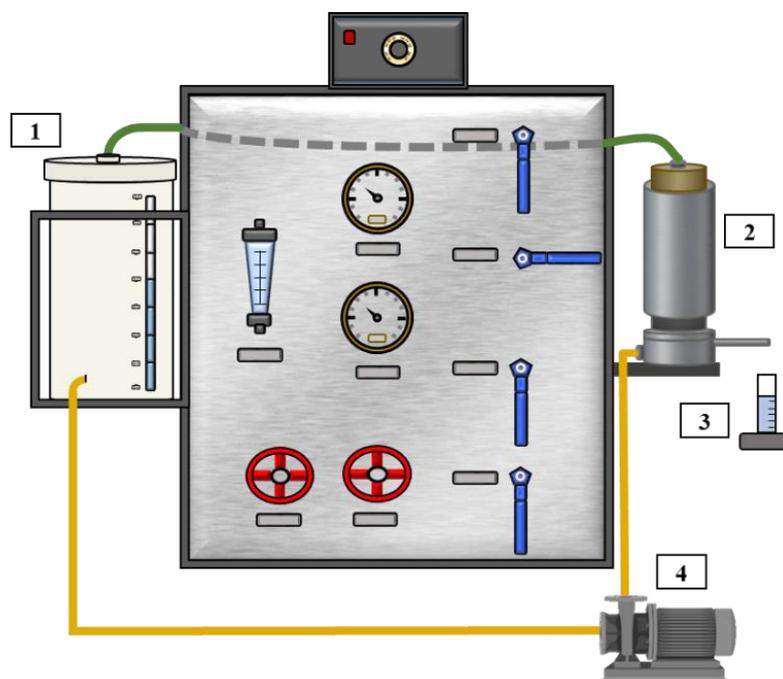
Previamente foram preparadas duas soluções para serem utilizadas na modificação de membranas: uma solução de ácido sulfúrico (20%, m/m, Anidrol) e uma solução de TiO_2 (20 mg.L^{-1} , Degussa – Evonik P25). Ambas soluções foram preparadas em água deionizada. A solução de TiO_2 após preparada foi sonicada em um banho ultrassônico (Marca Ultronique – Modelo QS.5/40A – Frequência de 40KHz) por 90 minutos para melhorar a dispersão das nanopartículas presentes. Antes da modificação, o pH da solução de TiO_2 foi corrigido para 2 com uma solução de ácido nítrico, visando aumentar a carga positiva das partículas e melhorar o processo de deposição na membrana durante a modificação (BAE; TAK, 2005a). O TiO_2 foi escolhido como agente modificador, devido a sua capacidade de aumentar a hidrofiliabilidade da

superfície das membranas conforme relatado por outros autores, entre eles Luo et al. (2005), Razmjou et al. (2012), Razmjou, Mansouri e Chen (2011) e Saffar et al. (2014).

As membranas de UF (47 mm de diâmetro e massa molecular de corte de 300 kDa da marca Millipore) passaram pelo mesmo processo de lavagem inicial descrito para as membranas de MF. Depois foram dispostas em um módulo filtração de aço inoxidável com área efetiva de filtração de $1,134 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, operando com fluxo perpendicular, nas quais foram modificadas (Figura 15).

Primeiramente, permeou-se 10 ml da solução de ácido sulfúrico com o objetivo de se adicionar grupos sulfônicos na superfície da membrana que auxiliaram a deposição subsequente de 10 ml da solução de TiO_2 filtrada logo em seguida. As soluções modificantes foram permeadas à pressão de 0,25 bar. Para retirar os excessos de ácido e de TiO_2 uma lavagem superficial da membrana com água após cada uma das filtrações também foi realizada. Após as modificações, o módulo de filtração foi acoplado em um sistema controlado por válvulas capazes de gerar uma alimentação contínua para os testes de filtração (Figura 16).

Figura 16: Representação esquemática do sistema de filtração em escala de bancada.



Legenda: (1) tanque de alimentação, (2) célula de filtração, (3) coletor de amostra e (4) sistema de bombeamento. Fonte: Autora (2019).

Os testes de filtração foram realizados usando uma solução de RP5 sem pré-tratamento e também após passar pelo processo de CF, nos quais membranas de UF puras e modificadas

foram utilizadas. As membranas foram caracterizadas pelas técnicas de ângulo de contato (Tantec Contact Angle Micrometer – Equipamento Brasileiro), MEV (Marca Quanta FEI – Modelo 250) e ATR-FTIR (Marca Thermo Nicolet Instrument – Modelo Avatar 360 – Equipamento Brasileiro) previamente descritas para as modificações anteriores. A Tabela 4 apresenta as denominações das membranas avaliadas nesta etapa do trabalho.

Tabela 4: Denominação das membranas de acordo com a combinação de tratamentos de coagulação/floculação e ultrafiltração.

Denominação da Membrana	Processo de CF	Tipo de Membrana
UF _P	Não aplicado	Pura
UF _P -CF	Aplicado	Pura
UF _M	Não aplicado	Modificada
UF _M -CF	Aplicado	Modificada

3.4.4. Desempenho das Membranas de UF

Os testes de filtração foram realizados no equipamento anteriormente apresentado na Figura 16. A permeabilidade, os fluxos de água pura (J_0), RP5 (J_1), água final (J_2), bem como os parâmetros relacionados à incrustação foram determinados de maneira similar ao descrito no item 3.2.3.2. As principais diferenças estão apresentadas em sequência.

A membrana foi compactada por 30 minutos a pressão de 1 bar e os fluxos foram acompanhados durante 90 minutos sob pressão de 0,75 bar. O procedimento de limpeza hidráulica foi realizado colocando-se 50 ml de água dentro da célula de filtração e deixado em repouso por 60 minutos.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos ao decorrer da pesquisa desenvolvida, os quais são dispostos na mesma ordem descrita na seção de metodologia, ou seja, primeiro é apresentado o que é recorrente à Modificação I (realizada na UMinho), depois, o que é referente à Modificação I (realizado na UEM) e, finalmente, o sistema híbrido de CF com filtração em membranas modificadas.

4.1. Modificação I – Etapa I

Os resultados referentes às membranas de MF modificadas na Universidade do Minho, em Portugal, são apresentados nos subitens subsequentes. A princípio, são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações da grafite, do OG e da MO, depois são apresentadas as caracterizações referentes as soluções modificadoras, seguidas pelas caracterizações das membranas pura e modificada e, por fim, os ensaios de filtração realizados.

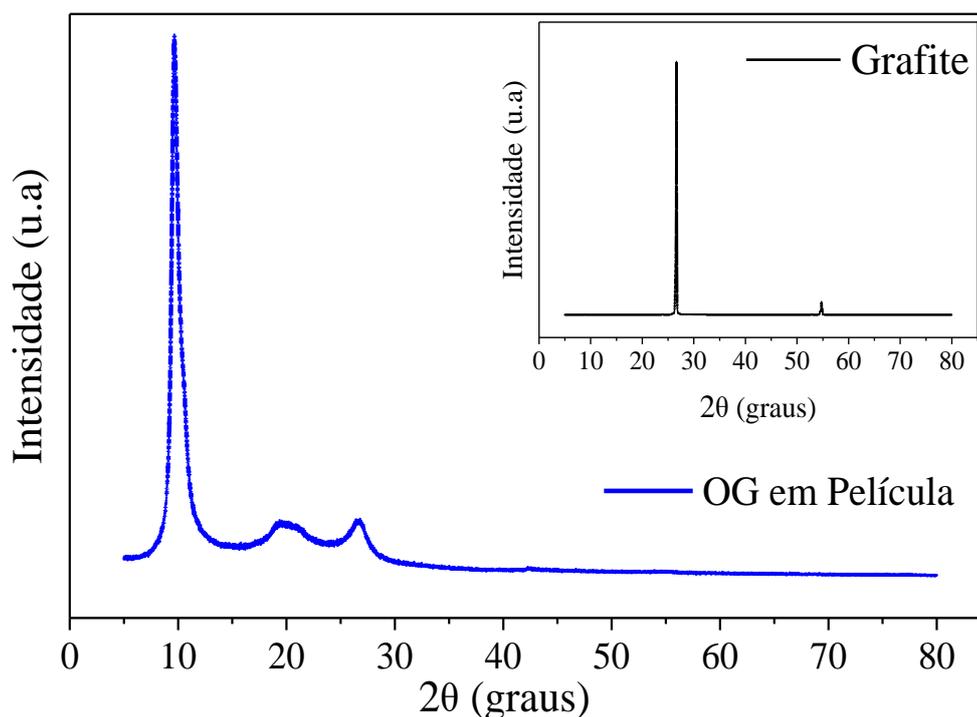
4.1.1. Caracterização do OG

A produção do OG foi realizada em duas etapas. A primeira, intercalando a grafite com agentes oxidantes fortes, formando OG película (óxido de grafite) e, a segunda, dispersando em água o material obtido por meio de ultrassonicação e centrifugação em sequência, formando a solução de nanofolhas de OG. As análises que permitem caracterizar esta oxidação, por meio da comparação entre a grafite inicial e a película de OG são apresentadas abaixo.

A Figura 17 apresenta os difratogramas do OG película e seu precursor, a grafite em pó. A análise por difração de raios-X permitiu avaliar a diferença estrutural entre a grafite e o OG na forma de película. A grafite pura exhibe uma reflexão basal (d_{002}) de pico acentuado em $2\theta = 26,64$ graus, correspondendo ao espaçamento interlaminar de $3,35 \text{ \AA}$, o que é compatível com resultados obtido por outros pesquisadores para este material (SHALABY et al., 2015; WANG; LIU, 2011). Este pico de difração serve como indicador para avaliar o grau de oxidação da grafite, pois comparando-se o espectro de DRX obtido para a grafite com o da película de OG é possível verificar a diminuição acentuada do pico de difração d_{002} (indicando que um parcela ínfima da grafite não foi oxidada) e o aparecimento de um pico de alta intensidade em $2\theta = 9,66$ graus (d_{001}), correspondendo a uma distância interlaminar de $9,15 \text{ \AA}$ (indicando que

a maior parte da grafite foi oxidada). A distância interlaminar aumenta da grafite para a película de OG devido à intercalação de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como: grupos de epóxi, hidroxila ($-\text{OH}$), carboxila ($-\text{COOH}$) e carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) ligados em ambos os lados e nas bordas das camadas de OG, aumentando a distância entre elas (JEONG et al., 2008; JOHRA; LEE; JUNG, 2014). Não foi possível realizar o DRX da amostra líquida de OG, por limitações técnicas do aparelho utilizado.

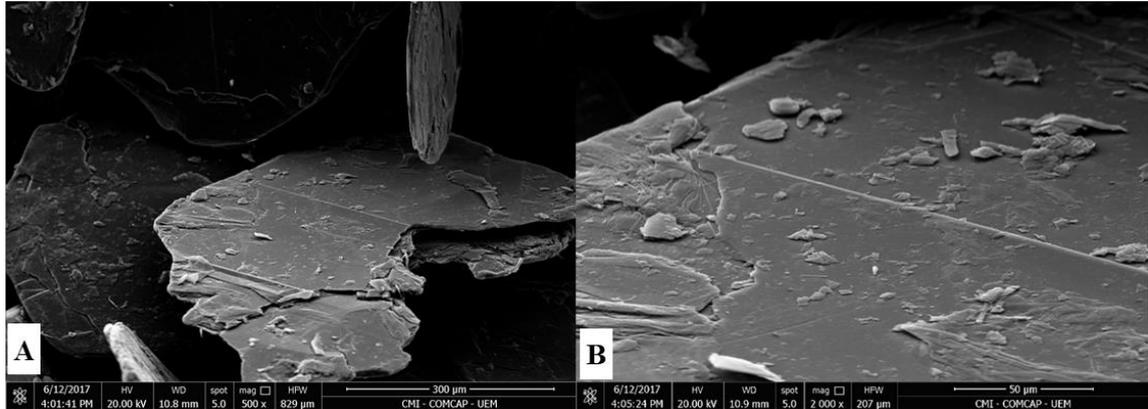
Figura 17: Padrões de DRX da grafite em pó e do OG filme.



Fonte: Autora (2019).

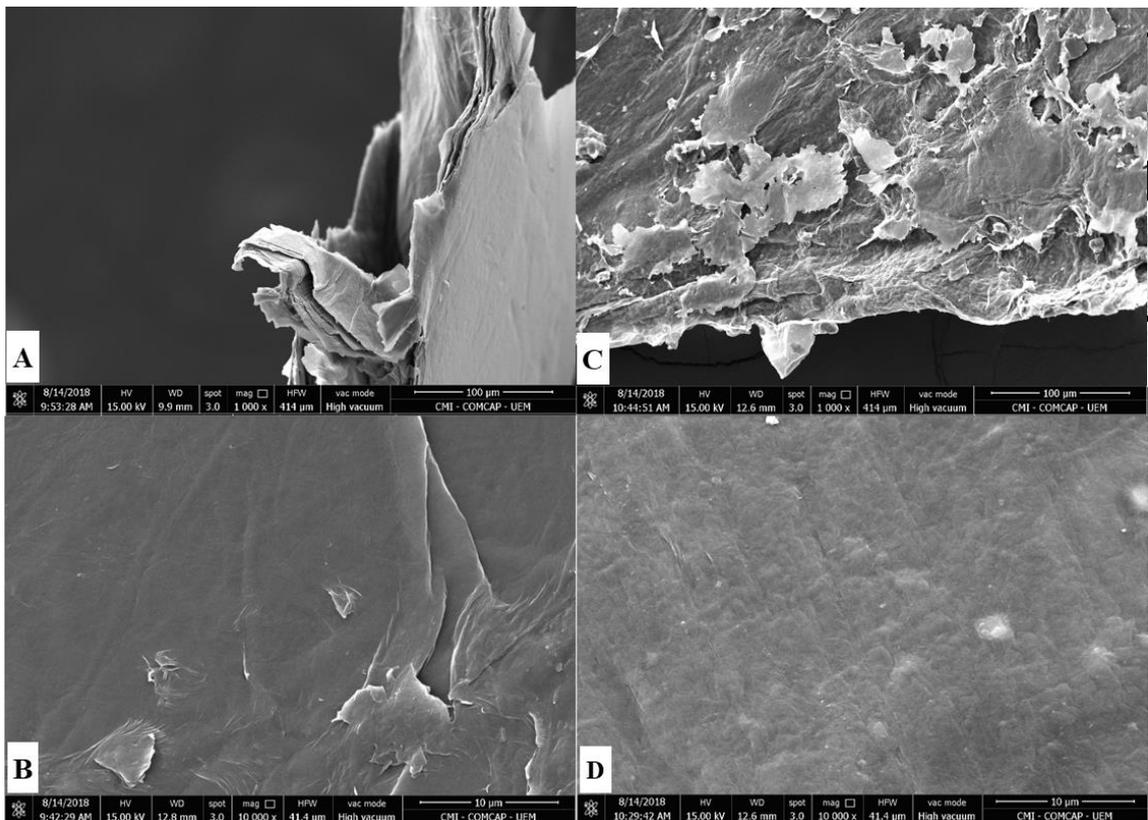
Para complementar a análise de DRX, analisou-se a morfologia dos compostos de carbono através do MEV. A morfologia da grafite em pó é apresentada na Figura 18. Enquanto, na Figura 19 são mostradas as imagens transversais e superficiais de MEV para OG em filme preparado em laboratório (A e B) e para OG em filme comercial (C e D), respectivamente.

Figura 18: Morfologia da grafite em pó (A e B) nas magnitudes de 500 e 2.000 vezes.



Fonte: Autora (2019).

Figura 19: Morfologia dos filmes de OG preparado em laboratório (A e B) e da amostra comercial (C e D) nas magnitudes de 1.000 e 10.000 vezes.



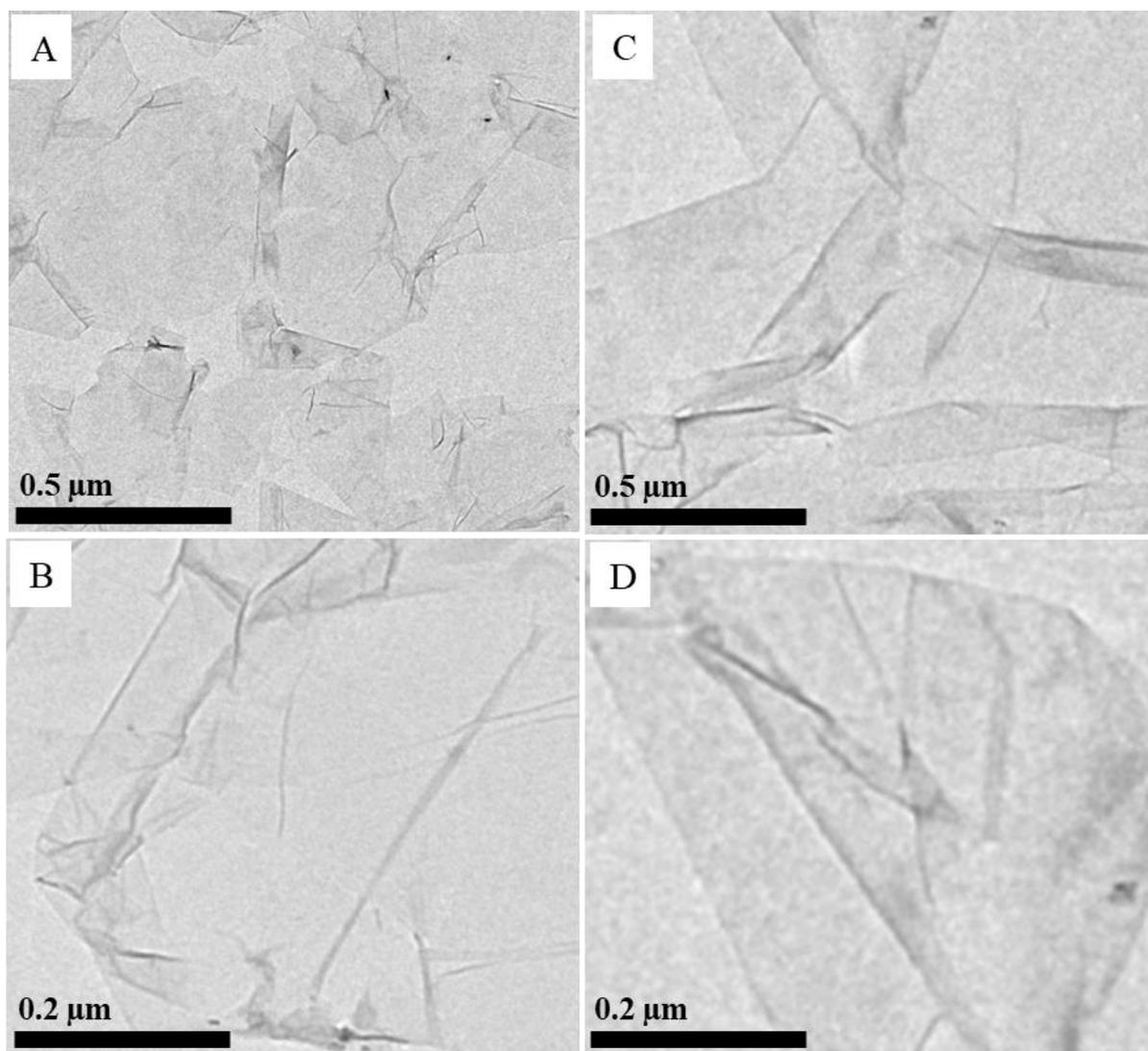
Fonte: Autora (2019).

Na Figura 18 (A e B) é possível visualizar a grafite em pó em sua forma inicial, constatando-se uma estrutura bastante compactada, de modo que as laminas de grafite estão tão empilhadas que parecem um bloco de camada única. Além disso, observando-se as imagens da Figura 19 (A e C), percebe-se que uma maior separação entre as camadas é alcançada quando comparada com a grafite em pó da Figura 19. Esta separação deve-se a inserção de grupamentos

funcionais contendo oxigênio, o que corrobora com o resultado de DRX. Percebe-se também na Figura 19 (A e B) que a película de OG produzida em laboratório apresenta uma morfologia muito parecida com a Figura 20 (C e D), que representa a película de OG comercial. De maneira geral, verifica-se a presença de texturas irregulares em todas as imagens, confirmando uma característica morfológica bastante típica para este material (YANG et al., 2013).

A morfologia das nanofolhas OG em solução aquosa foi analisada pelas imagens de MET, as quais podem ser observadas na Figura 20.

Figura 20: Imagens de MET do OG preparado em laboratório (A e B) e da amostra comercial (C e D) nas magnitudes de 20.000 e 50.000 vezes.

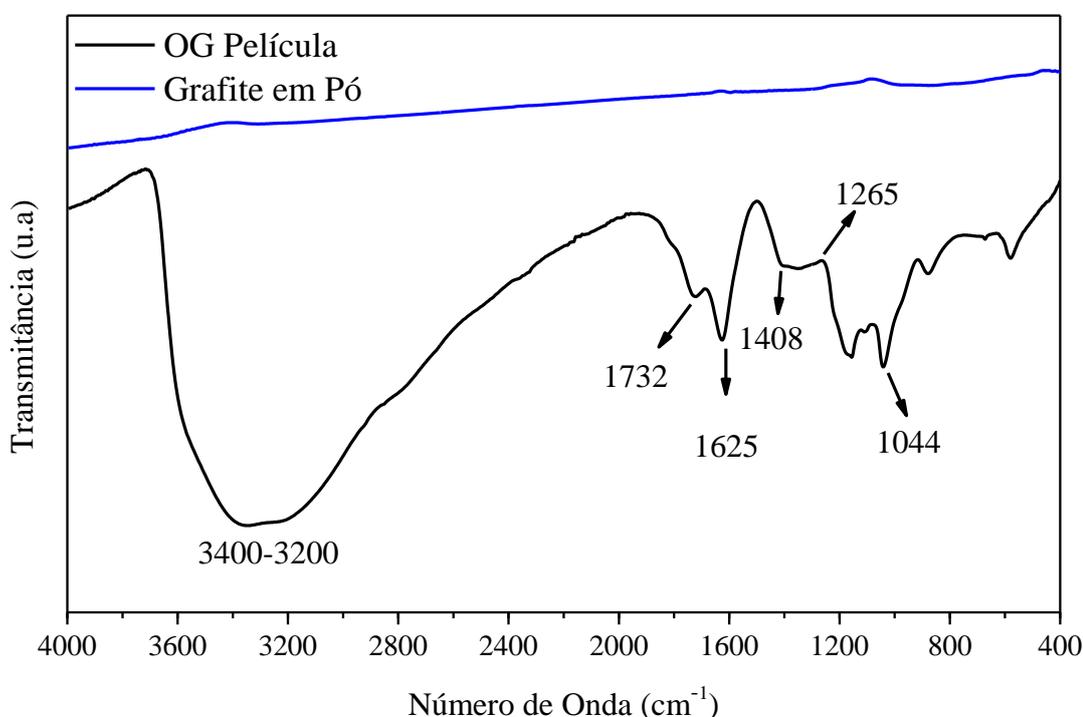


Fonte: Autora (2019).

Na Figura 20 observa-se que a solução de OG após seca tende a apresentar um comportamento de filme amassado, devido a superposição das camadas umas sobre as outras.

Ademais, também podem ser vistas bordas bem delineadas tanto para o OG de laboratório quanto para a amostra comercial. Quando a grafite é oxidada e esfoliada, o composto perde suas camadas densas e dá origem a nanofolhas de OG, modificando sua morfologia para uma superfície plana com rugas e bordas definidas (KIBECHU et al., 2017). A similaridade da morfologia entre a amostra produzida com a amostra comercial indica que o processo de produção do OG foi bem-sucedido. A análise de FTIR também foi utilizada para comprovar a oxidação da grafite e seus espectros para a grafite em pó e para o OG na forma película são mostrados na Figura 21.

Figura 21: FTIR da grafite em pó e do OG película.



Fonte: Autora (2019).

O pico alargado na região entre 3400 a 3200 cm^{-1} representa o estiramento e flexão do grupo hidroxilo (O—H) das moléculas de água adsorvidas na amostra (KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA, 2017). As bandas de adsorção em 1732 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} correspondem ao estiramento dos grupos carboxílicos (C=O) e as vibrações associadas aos anéis aromáticos do OG, respectivamente (LIANG et al., 2015; SANTOS et al., 2019; SONG et al., 2015a). As vibrações em 1408 cm^{-1} e 1265 cm^{-1} estão relacionadas com o grupo COO^- e ao estiramento do grupo carboxílico (C—O), respectivamente (KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA, 2017). Por fim, o pico em 1044 cm^{-1} corresponde ao

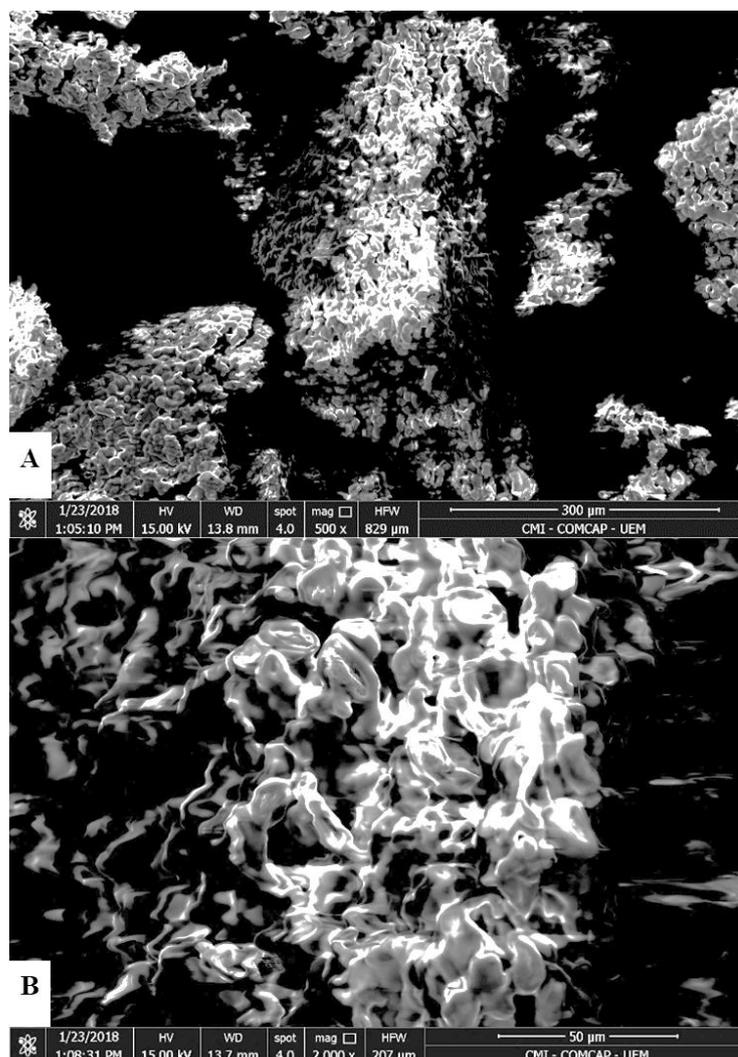
estiramento da vibração C–O (IGBINIGUN et al., 2016). A presença de grupos oxigenados, bem com a manutenção do anel aromático confirmam a transformação da grafite em OG.

Diante dos resultados apresentados pelas análises de caracterização fica evidente que o OG produzido possui qualidade aceitável, dada a similaridade com a amostra comercial de OG, para aplicação na técnica de modificação de membranas estudada.

4.1.2. Caracterização da Semente da MO

A semente de MO foi utilizada como matéria prima precursora para obtenção do MO-Bio, na Figura 22 são apresentadas as imagens obtidas por MEV da semente triturada e seca para início de sua caracterização.

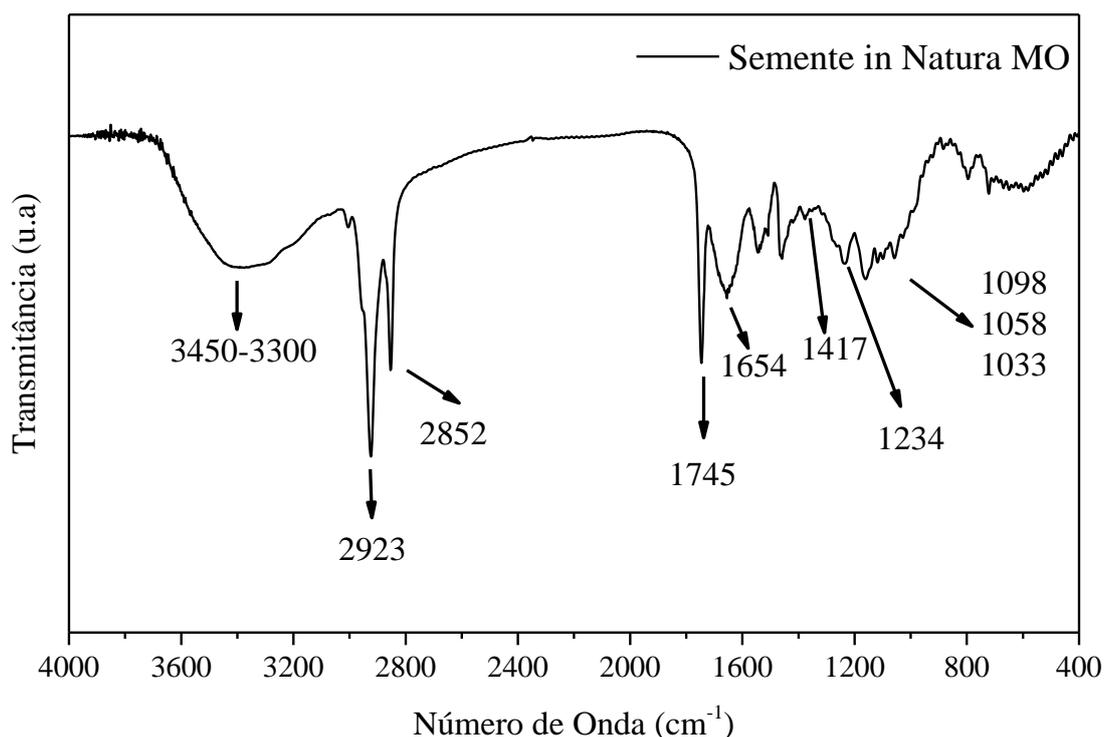
Figura 22: Morfologia da semente da MO nas magnitudes de 500 e 2.000 vezes.



Fonte: Autora (2019)

As sementes da MO apresentam características de uma substância heterogênea, porosa e com aspecto granular. Dada a grande quantidade de compostos presentes na MO fez-se necessário a avaliação dos seus grupos funcionais por meio do FTIR, cujo o espectro é apresentado em seguida (Figura 23).

Figura 23: Espectro de FTIR da semente da MO.



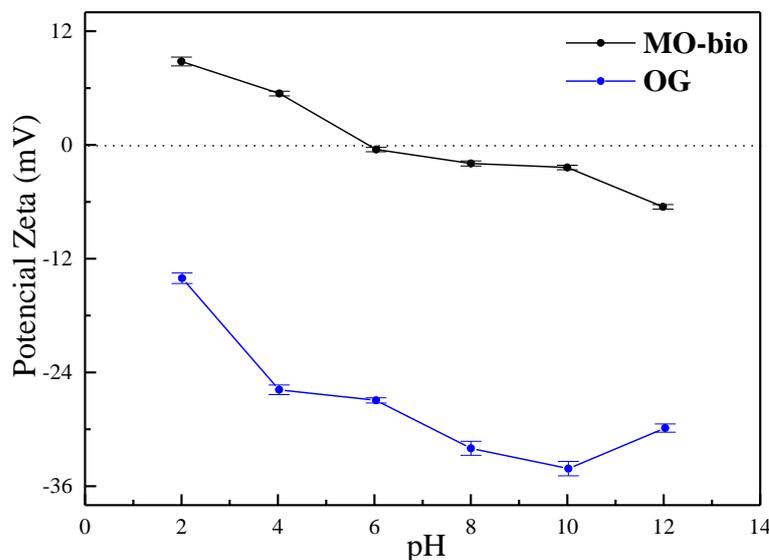
O pico alargado entre 3450 a 3300 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento do grupo hidroxilo (O—H) presentes nos ácidos graxos, carboidratos (celulose e hemicelulose) e nas unidades de lignina existentes na semente. Devido a alto teor proteico das sementes, há também uma contribuição relevante nesta região do estiramento do grupo N—H contida na ligação das amidas (ARAÚJO et al., 2010a). Os picos em 2923 e 2852 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao alongamento assimétrico e simétrico da ligação do C—H no grupo CH_2 . Devido à alta intensidade dessas bandas, é possível atribuí-las ao componente predominantemente lipídico da semente presente em proporção semelhante à de proteína (ARAÚJO et al., 2010a). O pico intenso em 1745 cm^{-1} é característico do estiramento dos grupos de éster acetílico e carbonilo de hemicelulose e aldeídos de lignina, respectivamente (MARQUES et al., 2012). Os picos compreendidos entre 1654 até 1417 cm^{-1} podem ser atribuídos às ligações C—O das amidas e grupos carboxílicos, que em 1234 cm^{-1} que estão associados ao estiramento C—O em fenóis (HAN et al., 2010). Por fim, os picos em 1098, 1058

e 1033 cm^{-1} são característicos do estiramento do grupo C–O de materiais como a celulose, a hemicelulose e a lignina (MARQUES et al., 2012). Em geral, o espectro de FTIR da semente da MO mostrou a presença de vários grupos funcionais, confirmando assim a natureza complexa desta substância. Ainda, conforme nota-se, as sementes da MO contêm em sua composição uma grande quantidade proteica que pode ser aproveitada como biopolímero na modificação de membranas.

4.1.3. Potencial Zeta e pH de Trabalho das Soluções Modificadoras

Como o intuito de se determinar o pH ideal de trabalho, bem como garantir a reprodutibilidade nos resultados durante as modificações, fez-se um estudo do potencial zeta das soluções modificadoras para vários valores de pH. A Figura 24 mostra a dependência do potencial Zeta em relação ao pH para soluções aquosas de OG (25 mg.L^{-1}) e de MO-bio (1500 mg.L^{-1}).

Figura 24: Acompanhamento do potencial Zeta das soluções de MO-bio e OG.



Fonte: Autora (2019).

O estudo do potencial Zeta das soluções modificadoras teve o objetivo de maximizar interação entre o OG e as proteínas da solução de MO-bio. O pH 10 foi escolhido para a solução de OG, pois apresentou a maior densidade de carga ($-34,15 \pm 0,76\text{ mV}$). Além do mais, de acordo com Kashyap, Mishra e Behera (2014), uma suspensão coloidal com potencial Zeta

superior a ± 30 mV é altamente estável. O pH do permeado da solução de OG foi medido após todas as modificações e uma ligeira redução foi observada (de 10 para aproximadamente 9,8).

Durante a modificação da membrana, a fim de melhorar a atração eletrostática, a solução MO-bio foi utilizada em pH 5,5 (pH natural). Este valor foi escolhido, porque as membranas receberam um pré-tratamento com H₂SO₄ que reduziu o pH da solução de MO filtrada (permeado) para cerca de 4, cujo potencial zeta correspondente era de $+5,43 \pm 0,25$ mV. Apesar da densidade de carga positiva máxima para a solução de MO-bio ocorrer em pH 2 ($+8,70 \pm 0,47$ mV), bons resultados na modificação da membrana foram alcançados em pH 4. Por isso, decidiu-se não ajustar o pH da solução de MO, a fim de eliminar uma etapa durante o processo de modificação, uma vez que esta mudança na densidade de carga pode ser considerada pequena. Além do mais, testes preliminares indicaram que a solução do biopolímero em valores de pH muito baixos pode desnaturar (formando grumos) e isso é prejudicial para a modificação da membrana.

4.1.4. Retenção Proteica e de OG pelas Membranas de MF

A Tabela 5 apresenta os dados referentes a retenção do biopolímero de Moringa e OG depositados em cada de membrana.

Tabela 5: Massa de biopolímero e OG depositado nas membranas.

Membrana	Massa de MO-bio filtrada (mg)	Massa de MO-bio retida (mg)	Retenção de MO-bio (%)	Massa de OG retida (mg)
MF ₀	--	--	--	--
MF _{MO-bio500-OG25}	$6,99 \pm 0,04$	$5,54 \pm 0,03$	79,31	0,750
MF _{MO-bio1500-OG25}	$23,17 \pm 0,06$	$18,65 \pm 0,04$	80,52	0,750
MF _{MO-bio3000-OG25}	$40,77 \pm 0,08$	$32,68 \pm 0,05$	80,15	0,750
MF _{MO-bio1500-OG12.5}	$23,10 \pm 0,05$	$18,67 \pm 0,02$	80,69	0,375
MF _{MO-bio1500-OG37.5}	$23,12 \pm 0,08$	$18,70 \pm 0,04$	80,88	1,125
MF _{OG25}	--	--	--	0,750
MF _{MO-bio1500}	$23,05 \pm 0,06$	$18,64 \pm 0,05$	80,88	--

Se observa na Tabela 5 que, independentemente da quantidade inicial de solução MO-bio permeada através da membrana, a quantidade (em termos percentuais) retida é quase praticamente a mesma em todos os tratamentos (cerca de 80%). Este comportamento é semelhante a uma adsorção iônica entre o polieletrólito da solução MO-bio (carregado positivamente) e o ácido sulfônico (carregado negativamente) proveniente da sulfonação (após

não haver mais cargas negativas na superfície da membrana, a deposição de MO-bio cessa-se. Desse modo, há uma linearidade no comportamento de retenção da membrana, indicando que a deposição de MO-bio independe da concentração na faixa de valores testados. Além do mais, o tamanho das proteínas da MO também devem ser considerado, as proteínas muito pequenas acabam permeando e saindo na corrente de permeado.

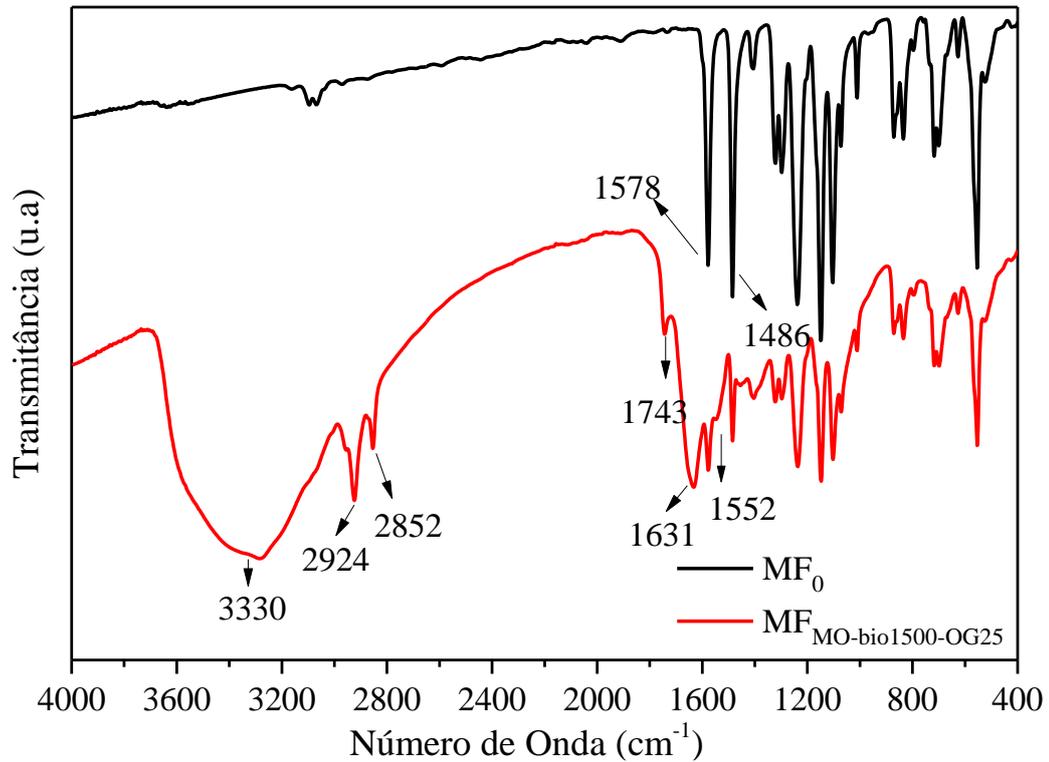
De acordo com Baptista et al. (2017), as proteínas da MO podem ser categorizadas em classes: albumina, globulina I, globulina II, prolamina, glutelina e fração insolúvel, as quais podem ser fracionadas a partir da solução inicial pela diferença de solubilidade entre as proteínas. O fracionamento indicou que as proteínas extraíveis, que permanecem presentes no extrato, são compostas por 44,00% de albuminas (solúveis em água), 53,00% de globulinas I e II (sais solúveis), 0,56% de prolamina (solúvel em álcool) e 0,39% de glutelina (solúvel em NaOH). Como neste trabalho utilizou-se uma solução salina de água para extrair proteínas, tem-se indicativos de que o biopolímero MO é composto majoritariamente por albuminas e globulinas I e II.

Em relação ao OG utilizado, a solução filtrada foi completamente retida pelas membranas em todos os tratamentos. As quantidades de OG depositadas nas membranas variaram entre 0,375 a 1,125 mg.

4.1.5. Caracterização das Membranas Pura e Modificada de MF

Em virtude do custo associado à utilização de membranas comerciais, apenas as membranas pura (MF₀) e a modificada com melhor resultado (*trade-off* entre remoção de contaminante e fluxo) nos testes de filtração (MF_{MO-bio1500-GO25}) foram caracterizadas por técnicas morfológicas e químicas. Os espectros de ATR-FTIR característicos das membranas MF₀ e MF_{MO-bio1500-GO25} são apresentados pela Figura 25. Conforme se observa, espectro da membrana modificada apresenta evidências de bandas que são características do processo de sulfonação e da presença de OG e MO-bio.

Figura 25: Espectro de ATR-FTIR das membranas MF₀ e MF_{MO-bio1500-GO25}.



Fonte: Autora (2019).

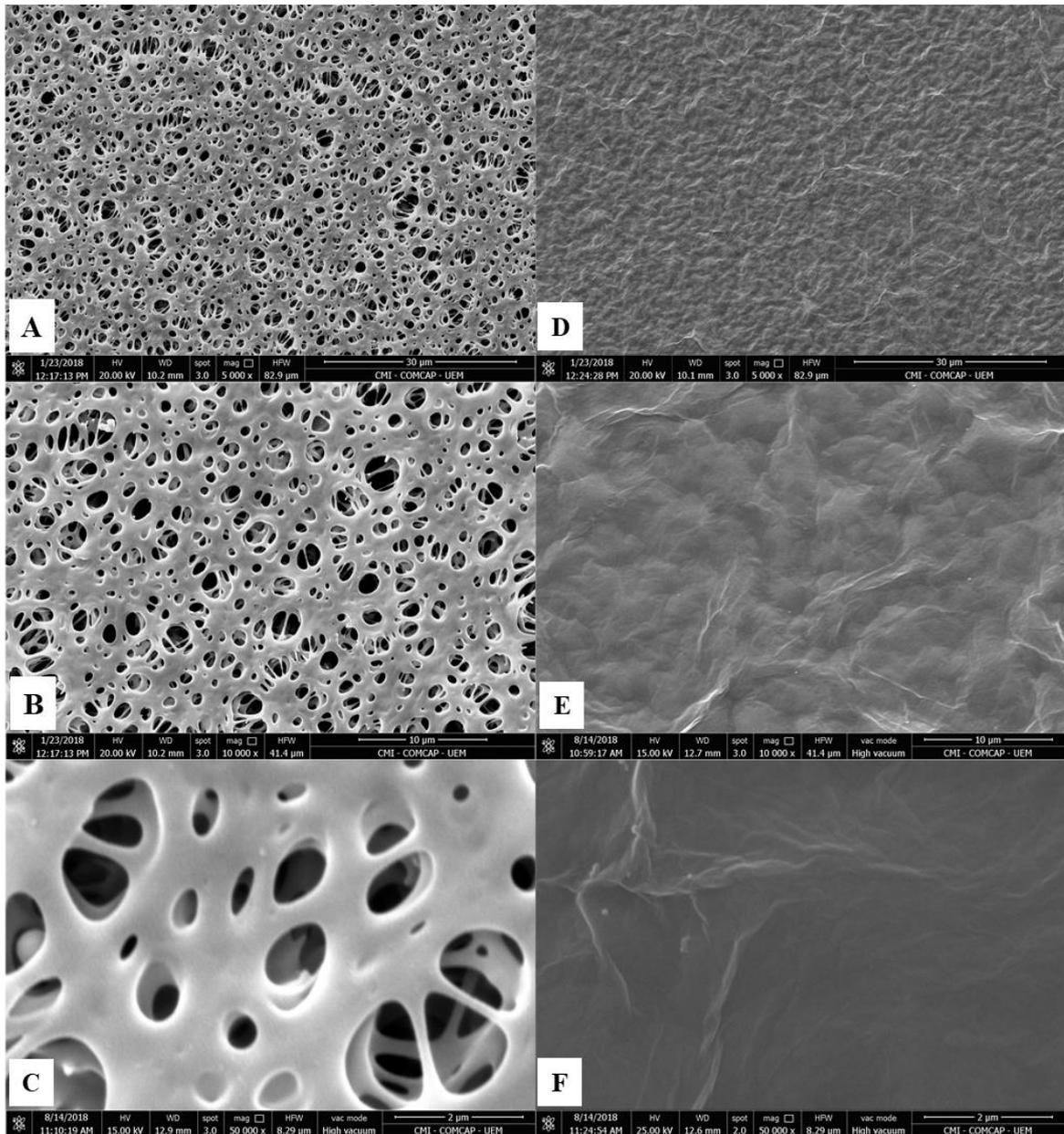
A introdução dos grupos sulfônicos provenientes do processo de sulfonação pode ser confirmada pelo aparecimento de dois novos picos no espectro da membrana modificada em 2924 e 2852 cm⁻¹, correspondendo aos grupos —S—OH e —CH₂—, respectivamente (LIU et al., 2014). O pico mais característico da sulfonação (1180 cm⁻¹), que corresponde às vibrações assimétricas de estiramento dos grupos ácido sulfônico, não pôde ser observado devido à sobreposição de picos na mesma região do espectro, como já mencionado na literatura (BELFER et al., 2000; DEIMEDE et al., 2000; GUAN et al., 2005). A presença do OG foi confirmada pelas bandas de adsorção encontradas em 1743 e 1631 cm⁻¹, as quais correspondem ao grupo carboxílico (estiramento do C=O) e vibrações associadas aos anéis aromáticos do OG, respectivamente (LIANG et al., 2015; SONG et al., 2015a). Os grupos epoxi (C—O—C estiramento em 1234 cm⁻¹) e grupos alcoxi (C—O estiramento em 1070 cm⁻¹), característicos do OG, não puderam ser observados, pois suas absorvâncias foram sobrepostas pelos sinais dos grupos funcionais da PES nas mesmas regiões (bandas de vibração associadas à O=S=O em 1075 e 1022 cm⁻¹) (LIU et al., 2014). O pico em 1552 cm⁻¹ corresponde à amida II, proveniente da presença das proteínas da MO (HUNG et al., 2014; KWAAMBWA; MAIKOKERA, 2008). O pico alargado próximo à 3330 cm⁻¹ representa o estiramento do grupo hidroxila, que pode

ser atribuído ao grupo SO₃H (UNNIKRISHNAN et al., 2010), do OG (YU et al., 2013) e das proteínas da MO (FAGBOHUN et al., 2014; NOEL JACOB et al., 2014). A presença dos picos citados, bem como a diminuição da intensidade dos picos associados à estrutura da PES em 1578 e 1486 cm⁻¹ (RAHAMAN et al., 2012), sugerem que a membrana foi modificada de forma eficaz.

Para complementar as mudanças avaliadas pelo ATR-FTIR, as morfologias das superfícies e secções transversais das membranas puras e modificadas foram estudadas por imagens de MEV e podem ser apreciadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

Como mostrado na Figura 26 (A, B e C), a membrana pura possui característica típica de membranas de microfiltração, verifica-se uma superfície altamente porosa e com poros de tamanhos diversificados. Após a modificação, não foram identificados poros aparentes na superfície da membrana conforme verificado na Figura 26 (D, E e F), mesmo no aumento de 50.000 vezes. A membrana modificada apresentou uma superfície enrugada devido à superposição das camadas laminares do OG, o que é bastante comum nas membranas modificadas desta forma (LIM et al., 2017). Verifica-se pelas imagens que a modificação produziu uma membrana bem uniforme com cobertura total dos poros superficiais.

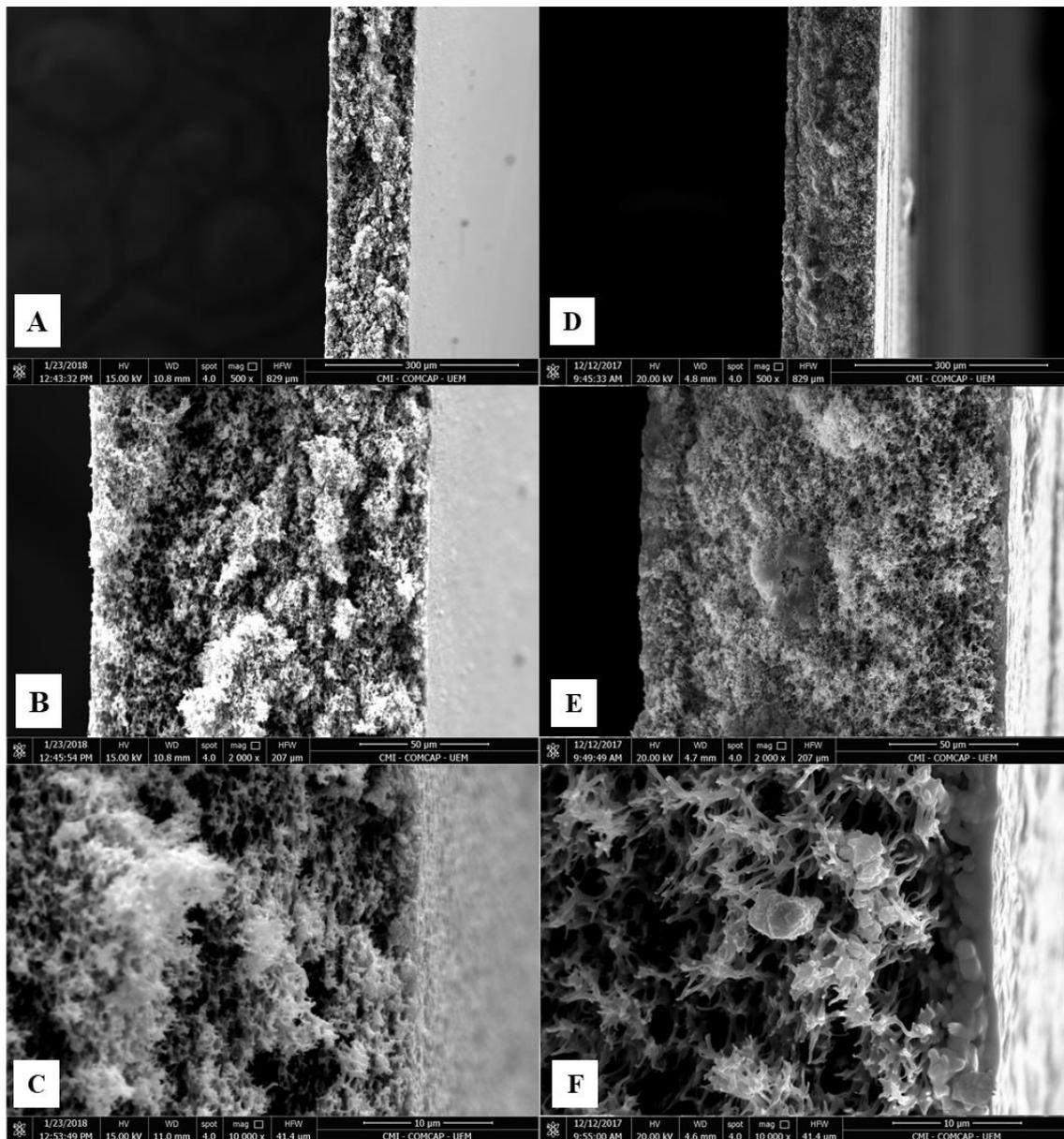
Figura 26: Morfologia superficial das membranas MF₀ (A, B e C) e MF_{MO-bio1500-GO25} (D, E e F) nas magnitudes de 5.000, 10.000 e 50.000 vezes.



Fonte: Autora (2019)

Na Figura 27 (A, B e C) se observa a seção transversal da membrana pura e na Figura 27(D, E e F) a seção transversal da membrana modificada, ambas apresentadas em três magnitudes de aproximação diferentes.

Figura 27: Morfologia transversal das membranas MF₀ (A, B e C) e MF_{MO-bio1500-OG25} (D, E e F) nas magnitudes de 500, 2.000 e 10.000 vezes.



Fonte: Autora (2019)

Nas magnitudes menores (500 (A e D) e 2.000 (B e E) vezes) nota-se pouca diferença entre a membrana MF₀ e a MF_{MO-bio1500-OG25}, a não ser quanto ao aumento da espessura da membrana modificada quando comparada à pura, o que torna-se ainda mais evidente na magnitude de maior aumento. Na magnitude de maior aumento (C e F) percebe-se a deposição do biopolímero com formato granular próximo à superfície da membrana e acima dele encontra-se o OG. Durante a etapa de modificação com o MO-bio, intuitivamente as proteínas de menor tamanho passam primeiro pela membrana, parte sai no permeado e outra pequena parte é retida internamente (Figura 27 (F)). Em sequência, as proteínas maiores se depositam

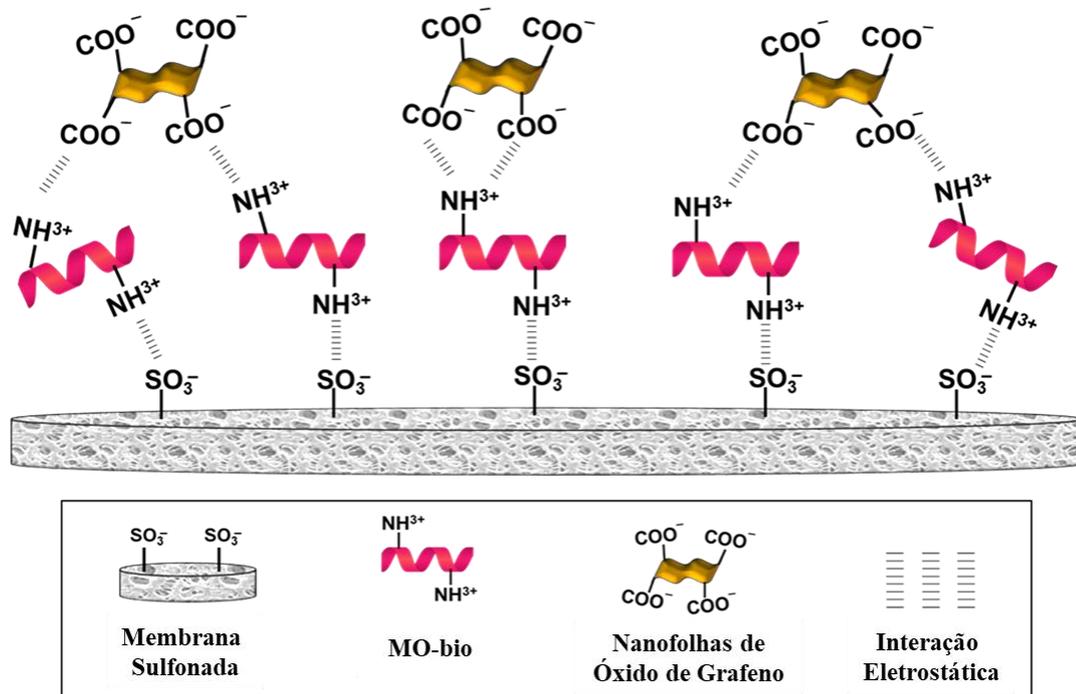
superficialmente na membrana e, conseqüentemente, o OG é filtrado, criando essa estrutura laminar vista na superfície da membrana Figura 27 (D, E e F).

Para estimar o tamanho médio de poros, a análise de BET foi usada como um teste complementar a caracterização de MEV, uma vez que os poros não ficaram visíveis nesta última. De acordo com o fabricante, a membrana comercial apresenta um tamanho médio de poros de 200 nm e, após a modificação, uma grande redução foi obtida, tornando o tamanho médio dos poros igual a 5,89 nm. Logo, a estrutura microporosa da membrana tornou-se nanoporosa em virtude da adição do MO-bio e do OG, que foram responsáveis pela redução drástica do diâmetro dos poros (SEONG-HOON YOON, 2015).

Mais além, a afinidade da superfície da membrana com a água foi avaliada por meio da análise de ângulo de contato. Normalmente, quando o OG é usado para modificar uma membrana, o ângulo de contato da água diminui, deixando a superfície mais hidrofílica (HEGAB; ZOU, 2015). Porém, o oposto foi observado, visto que a membrana pura ($78,5^\circ \pm 0,42$) tornou-se menos hidrofílica após a modificação ($82,70^\circ \pm 0,45$). Isso pode ter ocorrido por causa dos grupos hidrofóbicos (anéis aromáticos) presentes nas nanofolhas OG, os quais poderiam estar mais expostos à superfície, sendo que os grupos hidrofílicos (hidroxila, epóxi e carboxila) potencialmente interagiram com as proteínas MO, acarretando um comportamento semelhante em uma membrana cloreto de polidialildimetilamônio (poly-DADMAC)/OG, na qual à medida que o número de camadas de OG aumentava, a hidrofilicidade da superfície diminuía (WANG et al., 2016). Outra possível razão seria o fato de que a quantidade de OG depositado na membrana pode não ter sido suficiente a ponto de aumentar a hidrofilicidade da membrana pura. Este efeito foi observado por MENG et al. (2016), os quais apontaram que a baixa quantidade de OG utilizada para preparar as membranas PVDF/OG foi responsável por deixar a superfície da membrana menos hidrofílica.

Baseando-se em toda caracterização apresentada e discutida, a Figura 28 traz um esquema do mecanismo de interação entre as espécies modificadoras aplicadas e a membrana sulfonada. Resumidamente, a sulfonação adiciona grupos sulfônicos à cadeia polimérica de PES, conferindo carga negativa à superfície da membrana. Os grupos sulfônicos interagem com os grupos aminos protonados da solução MO-bio, que em pH próximo a 4 estão carregados positivamente (SAINI; SIVANESAN; KEUM, 2016) e, então, esses grupos interagem com grupos carboxila carregados negativamente do OG que se encontram desprotonados em pH 10 (SHIH et al., 2012).

Figura 28: Proposição de mecanismo de interação entre a membrana e as espécies modificadoras.



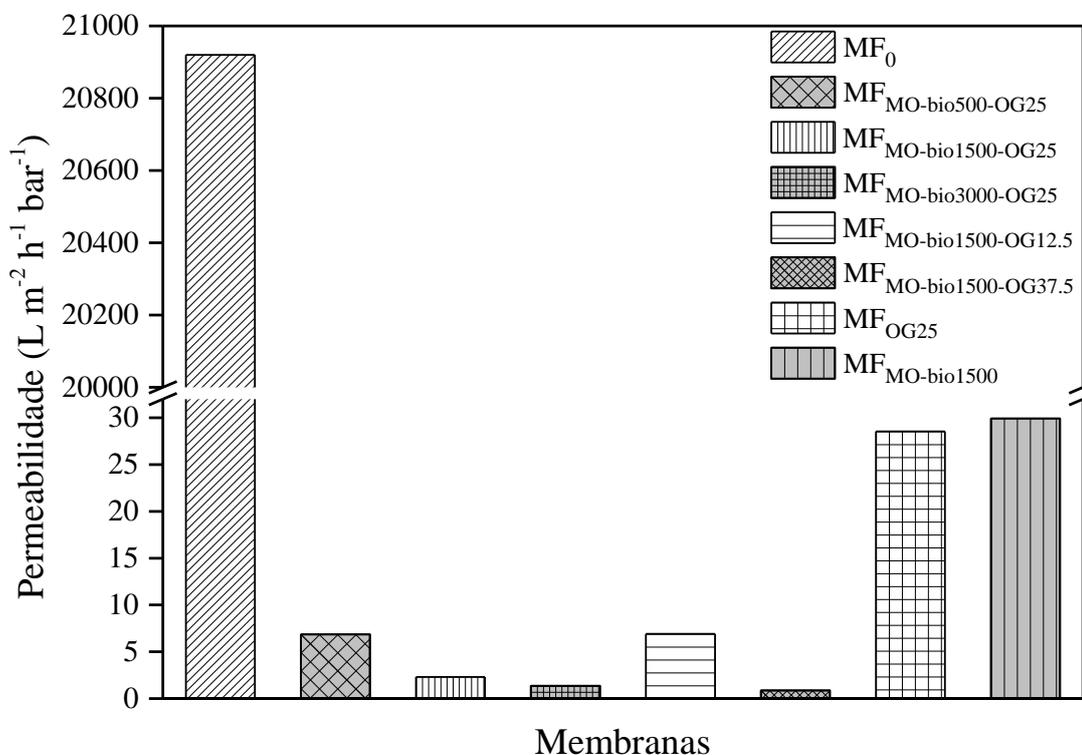
Fonte: Autora (2019).

4.1.6. Ensaio de Filtração para as Membranas de MF

A Figura 29 apresenta a permeabilidade das membranas de MF pura e modificadas. Conforme é possível notar, todas as membranas modificadas tiveram menor permeabilidade que a membrana pura. Nas membranas em que a concentração do OG (25 mg.L^{-1}) foi mantida constante ($\text{MF}_{\text{MO-bio500-OG25}}$, $\text{MF}_{\text{MO-bio1500-OG25}}$ e $\text{MF}_{\text{MO-bio3000-OG25}}$), o aumento da concentração da solução de MO-bio e como consequência, da massa de biopolímero depositada na membrana, levou a uma diminuição gradual da permeabilidade, atingindo um mínimo de $1,35 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para a membrana modificada com a maior concentração de biopolímero ($\text{MF}_{\text{MO-bio3000-OG25}}$). A membrana $\text{MF}_{\text{MO-bio1500-OG25}}$ apresentou uma permeabilidade intermediária ($2,30 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$) entre as três nas quais a quantidade de OG foi mantida fixa, além de resultados mais promissores nos testes de filtração. Ademais, testou-se uma menor ($12,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e uma maior concentração de OG ($37,5 \text{ mg.L}^{-1}$), mantendo-se fixa a concentração do biopolímero em 1500 mg.L^{-1} . Com isso, verificou-se que a diminuição na permeabilidade está diretamente ligada ao aumento da concentração de OG, pois a membrana $\text{MF}_{\text{MO-bio1500-OG12.5}}$ obteve uma permeabilidade de $6,92 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e a $\text{MF}_{\text{MO-bio1500-OG37.5}}$

apresentou a permeabilidade de $0,86 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, o menor valor entre as membranas modificadas.

Figura 29: Permeabilidade à água das membranas de MF pura e modificadas..

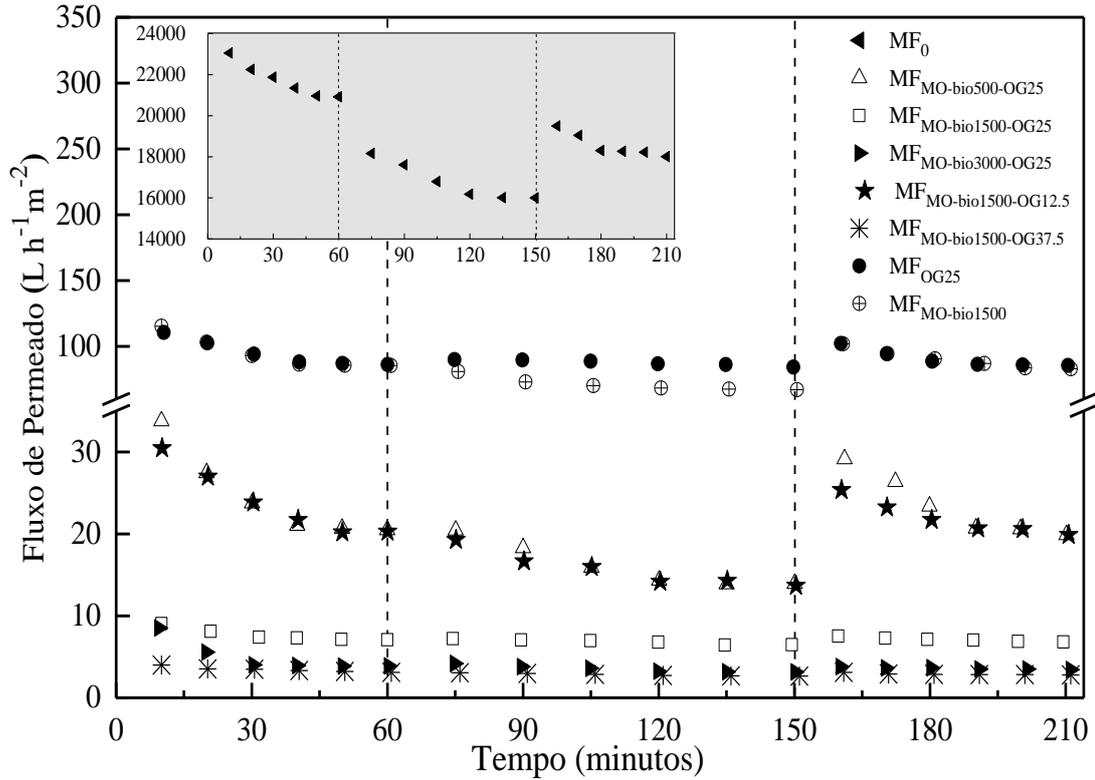


Fonte: Autora (2019)

O método de modificação por filtração assistida por pressão consiste em permear soluções através da membrana com o objetivo de modificá-las. Como esperado, o uso das soluções de MO-bio e OG reduziu e/ou bloqueou os poros da membrana, modificando a estrutura da membrana (conforme apresentado pelas imagens do MEV) e, como consequência, diminui a permeabilidade drasticamente.

Após a avaliação da permeabilidade, os fluxos foram analisados para todas as membranas produzidas, sendo apresentados na Figura 30.

Figura 30: Avaliação do fluxo de permeado das membranas de MF pura e modificadas.



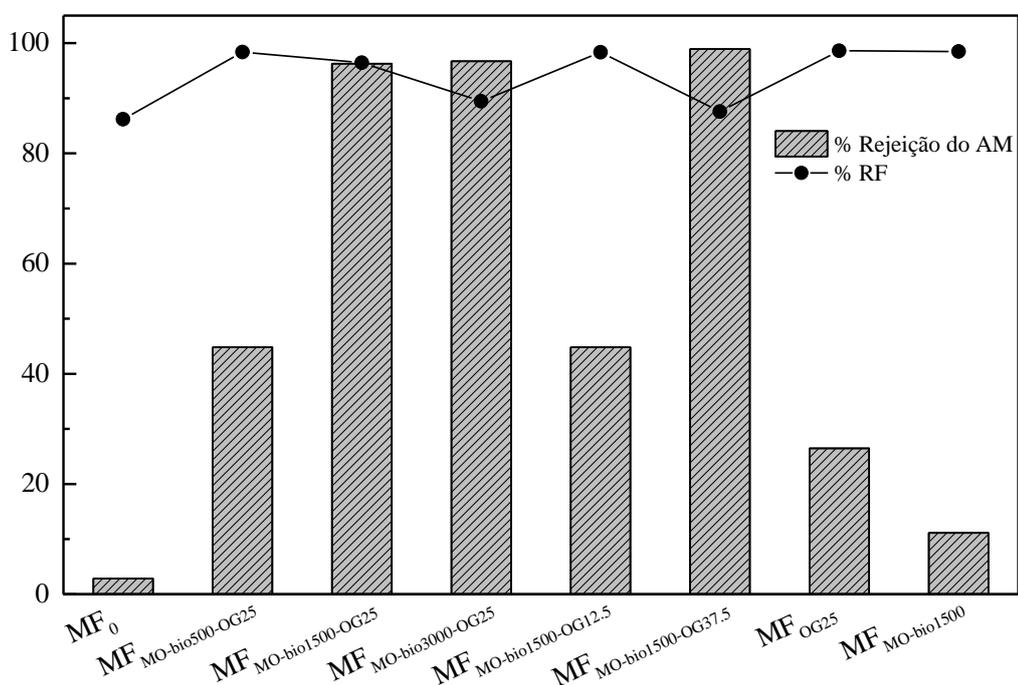
Fonte: Autora (2019)

Percebe-se que o fluxo de permeado diminui consideravelmente da membrana pura para as membranas modificadas. Entre as membranas modificadas, o fluxo de permeado diminui à medida que a massa de MO-bio e OG aumentam. Embora o fluxo de permeado seja importante, sua variação quantitativa não pode ser analisada isoladamente e outros fatores devem ser considerados, como a remoção de contaminantes e a recuperação de fluxo. As taxas de remoção do corante para as membranas MF₀, MF_{OG25} e MF_{MO-bio1500} foram as menores entre todas as membranas testadas e estes resultados encontram-se resumidos na Figura 31.

Devido ao maior tamanho médio de poros, a membrana sem modificação, apresentou a menor eficiência de remoção do AM (apenas 2,85%) e em termos de recuperação de fluxo (RF) a membrana MF₀ foi a que apresentou o pior desempenho (86,19%). As membranas que foram modificadas apenas com OG ou com MO-bio, embora tenham alcançado alta RF, apresentaram baixa taxa de remoção do corante, 26,49 e 11,15% para a MF_{OG} e MF_{MO-bio1500}, respectivamente. Logo, para garantir uma modificação apropriada com maior eficiência de remoção de AM e com boa RF, deve-se empregar o efeito sinérgico das duas soluções modificadoras. O aumento da concentração da solução de MO-bio empregada para modificar as membranas MF_{MO-bio500-OG25}, MF_{MO-bio1500-OG25}, MF_{MO-bio3000-OG25} causou um aumento da taxa

de remoção de 44,82% para 96,73%, já em relação à RF todas as três membranas apresentaram ótimo desempenho. Para as membranas nas quais foi fixada a concentração de MO-bio e variada a concentração de OG, verificou-se que o aumento na concentração de OG teve um efeito positivo na eficiência de remoção do corante: 98,94% para a MF_{MO-bio500-OG37.5} contra apenas 44,88% para a MF_{MO-bio500-OG12.5}. No entanto, em termos de RF, a membrana com menor deposição de OG obteve melhor resultado: 98,33% para a MF_{MO-bio500-OG12.5} contra 87,59% para a MF_{MO-bio500-OG37.5}.

Figura 31: Taxas de remoção do AM e RF para as membranas de MF pura e modificadas.



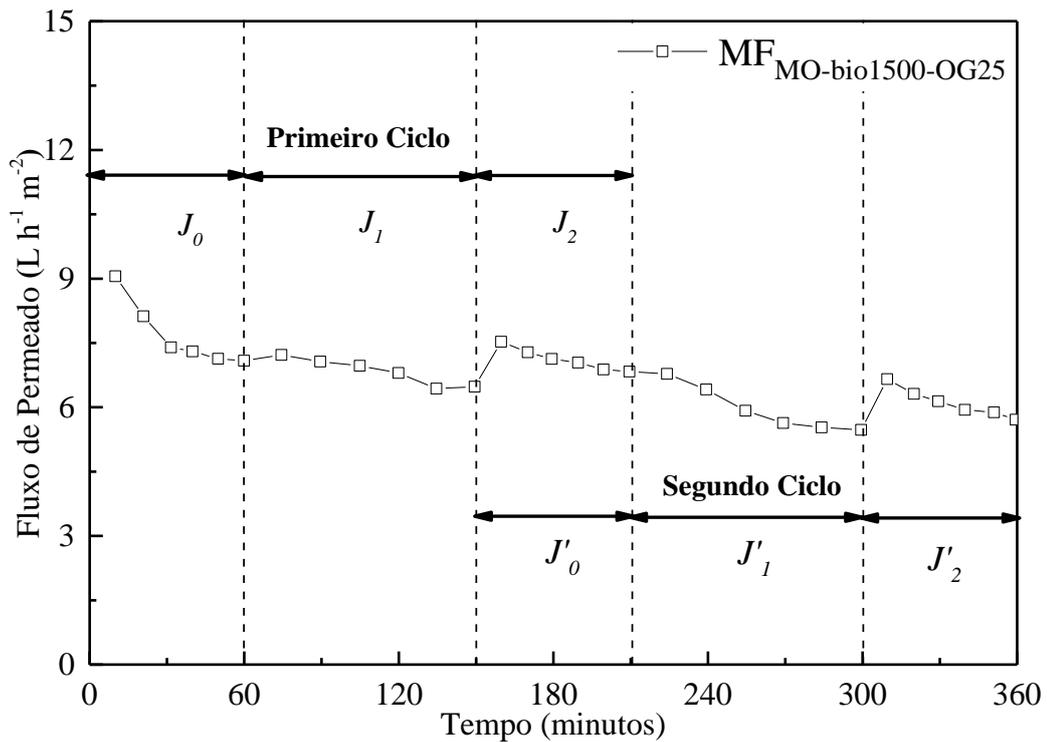
Fonte: Autora (2019)

De acordo com Sawafta e Shahwan (2018), o AM em solução aquosa pode formar agregados devido às interações ineficientes soluto-solvente entre o corante e a água. Por esta razão, acredita-se que a remoção tenha ocorrido devido ao princípio de exclusão por tamanho e também por processos adsorptivos (interações do tipo $\pi-\pi$), uma vez que o corante possui carga oposta ao OG que foi depositado na superfície da membrana (SONG et al., 2015b). Ressalta-se que para processos de separação que se baseiam na adsorção, o processo de descolorização não é permanente e, com o tempo, algumas moléculas passam pela membrana. As forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio na superfície são provavelmente responsáveis pela leve adsorção do corante catiônico à membrana modificada, porém, claramente essas interações não são fortes o suficiente para a descolorização contínua (QIU et al., 2015). Em relação aos bons

resultados alcançados para taxa de RF, provavelmente decorrem da fácil remoção dos grandes agregados de corante, durante a etapa de limpeza, permitindo que o fluxo final de água fosse restaurado

Portanto, torna-se perceptível que a modificação ideal é aquela que apresenta a melhor correlação entre fluxo de permeado, remoção de contaminante e recuperação de fluxo. As membranas com maiores taxas de remoção de corante foram MF_{MO-bio3000-OG25} e a MF_{MO-bio1500-OG37.5}, no entanto elas apresentaram menor RF e menor fluxo de permeado, quando comparadas à membrana MF_{MO-bio1500-OG25}, que foi considerada a modificação mais eficiente. Com o intuito de se avaliar a reutilização da membrana (para diminuição de custos inerentes ao processo), um novo ciclo de filtração foi realizado. A Figura 32 ilustra o desempenho da membrana em ambos os ciclos.

Figura 32: Avaliação dos ciclos de filtração para a membrana MF_{MO-bio1500-OG25}.



Fonte: Autora (2019).

O primeiro ciclo de filtração foi iniciado filtrando-se a água durante 60 minutos e avaliando a massa de permeado das amostras a cada 10 minutos. Subsequentemente, a água foi substituída pela solução de AM e o fluxo foi avaliado a cada 15 minutos, durante um período de 90 minutos. Após a limpeza hidráulica da membrana, o fluxo final de permeação de água foi medido por mais 60 minutos. O fluxo final de água do primeiro ciclo representa o fluxo inicial

de água no segundo ciclo. Os demais fluxos (corante e água final) do segundo ciclo foram avaliados da mesma forma que no primeiro ciclo. Para facilitar a comparação entre os ciclos, a Tabela 6 exibe os fluxos de permeado e as taxas de remoção de corante e RF alcançados em ambos os ciclos. Os valores dos fluxos referem-se à média dos últimos três pontos medidos em cada etapa do processo de filtração.

Tabela 6: Parâmetros medidos e monitorados durante os ciclos de filtração.

Parâmetros		Ciclo 1	Ciclo 2
J_0		7,17 ±0,07	6,92 ±0,06
J_1	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	6,57 ±0,12	5,55 ±0,05
J_2		6,92 ±0,06	5,85 ±0,07
Remoção de AM	(%)	96,27	80,39
RF	(%)	96,44	84,49

Conforme observou-se, no segundo ciclo ocorreu uma diminuição na remoção do corante e na RF em comparação ao desempenho da membrana no primeiro ciclo. Embora a MF_{MO-bio1500-OG25} não tenha conseguido manter a mesma eficiência, resultados satisfatórios foram obtidos no segundo ciclo de filtração, destacando que a taxa de RF foi semelhante à obtido para a membrana não modificada (MF₀), que foi a membrana com o menor valor de RF entre todas testadas (86,19 %, ver Figura 31).

De acordo com os resultados dos testes de filtração apresentados (fluxos e remoção de corante), é possível propor que as proteínas do biopolímero agiram como um polímero natural que, juntamente com as nanofolhas OG, ajudaram a diminuir a estrutura microporosa do suporte, conforme corroborado pelas análises de BET e MEV, além de melhorar seletividade e a resistência à incrustação.

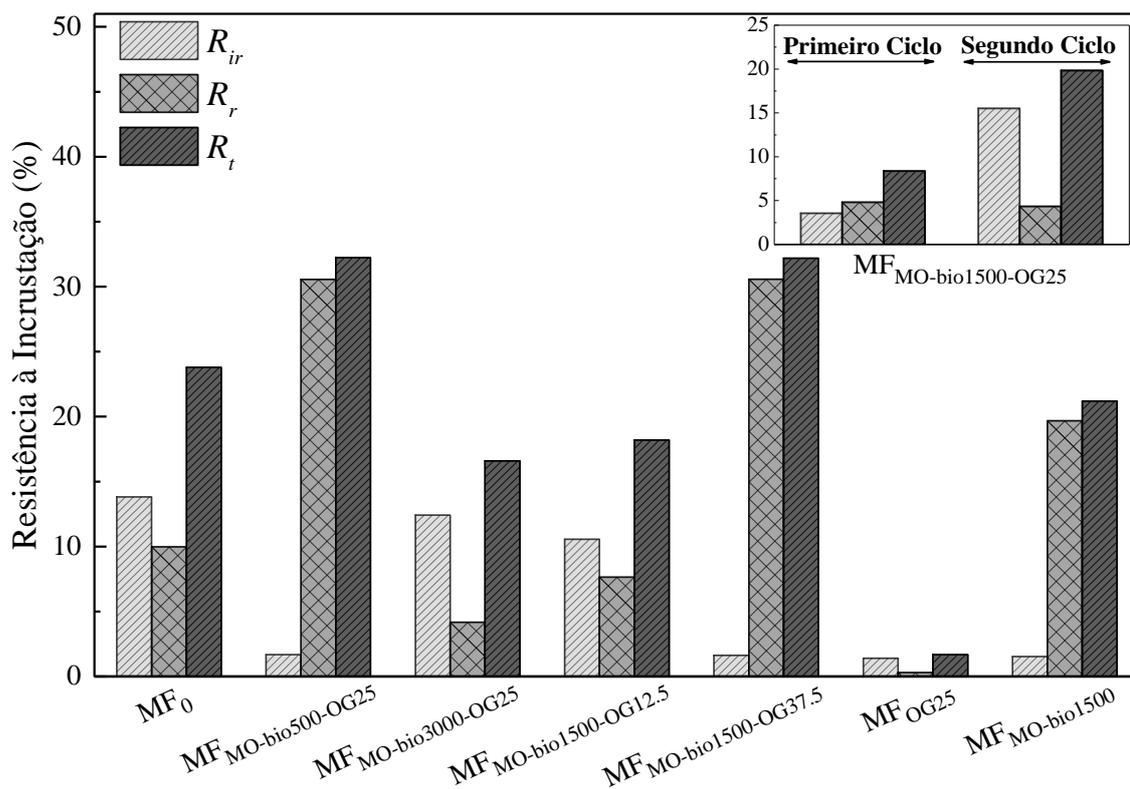
Este estudo é bastante abrangente, pois considera a conjunção de alta taxa de remoção de AM, excelente recuperação do fluxo e menor consumo de energia (devido à reutilização da membrana para mais de um ciclo de filtração, bem como devido à baixa pressão trabalhada). Chakraborty et al., (2003) conduziram um estudo para remoção de AM em um sistema de filtração do tipo perpendicular com membrana de nanofiltração de peso molecular de corte de 400 Da. A taxa máxima de remoção alcançada foi de 20% para uma concentração de alimentação de 15 mg.L⁻¹ e pressão de operação de 4,15 bar. Em outro estudo, Sotto et al. (2011) prepararam uma membrana de nanofiltração de PES utilizada para remover o corante

AM sob uma pressão de 10 bar, alcançando uma taxa de remoção de cerca de 60%. Conforme se verifica, a membrana produzida neste estudo é mais eficiente que as produzidas nos estudos similares que foram citados.

4.1.7. Avaliação das Taxas de Incrustação para as Membranas de MF

Como apresentado anteriormente, a taxa de incrustação total (R_t) é composta pela soma da taxa de incrustação reversível (R_r) e da taxa de incrustação irreversível (R_{ir}). A incrustação reversível ocorre pela presença de moléculas fracamente adsorvidas na superfície da membrana, enquanto a incrustação irreversível ocorre por causa das moléculas fortemente adsorvidas na superfície da membrana e também aprisionadas dentro de seus poros. O primeiro tipo pode ser facilmente removido durante a limpeza hidráulica da superfície da membrana, enquanto o segundo não. A Figura 33 apresenta as taxas de incrustação determinadas para cada membrana.

Figura 33: Avaliação das resistências para as membranas de MF pura e modificadas.



Fonte: Autora (2019).

A R_{ir} foi superior à R_r para as membranas MF₀, MF_{MO-bio1500-OG25} (no segundo ciclo de filtração) e MF_{MO-bio3000-OG25}, MF_{MO-bio1500-OG12.5} e MF_{OG25}. No entanto, em termos numéricos, todos eles eram baixos, variando de 1,39% na membrana MF_{OG25} até 15,51% no segundo ciclo da MF_{MO-bio1500-OG25}. De todas estas membranas, a não modificada apresentou a maior incrustação irreversível (13,81%), desconsiderando o segundo ciclo da MF_{MO-bio1500-OG25}. A incrustação irreversível foi possivelmente causada por moléculas de corante fortemente adsorvidas na superfície da membrana (AN et al., 2016; UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014), que não foram removidas pela limpeza hidráulica. Os resultados de incrustação poderiam ser menores, se o contaminante alvo tivesse menor interação com a superfície da membrana. Entretanto, essa interação não foi totalmente negativa, uma vez que o processo de adsorção contribuiu para remoção do AM. Em suma, a modificação proposta com MO-bio e OG em um suporte de PES anteriormente sulfonado melhorou as propriedades anti-incrustantes da membrana. Em uma planta industrial, por exemplo, as incrustações irreversíveis podem aumentar os custos totais em até 50%, por isso é importante evitar as causas desta incrustação (KOCHKODAN; HILAL, 2015).

4.1.8. Comparação com Outros Trabalhos

Como este é o primeiro estudo que utiliza a *Moringa oleifera* Lam. como um polímero natural para modificar membranas, não há publicações similares com as quais se possa comparar de forma justa os resultados obtidos. Sendo assim, os resultados deste trabalho foram comparados com estudos que modificaram membranas com OG e outros componentes, com a mesma finalidade de remoção de corantes.

Conforme se observa na Tabela 7, a eficiência de remoção de corante obtida neste trabalho é da mesma ordem de grandeza que as obtidas por outros pesquisadores que também removeram corantes orgânicos. Em particular, vale ressaltar que a pressão utilizada neste trabalho foi menor e o fluxo atingido foi superior aos obtidos por Wang et al. (2016) e (2012). Em relação à permeabilidade, esta pesquisa apresentou um valor intermediário, quando comparado ao relatado por Sheath e Majumder (2016), embora os métodos de modificação aplicados tenham sido diferentes.

Tabela 7: Desempenho de separação de membranas modificadas para remoção de corantes.

Membrana	Método	Pressão (bar)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Remoção do Corante (%)		Permeabilidade (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Autor
Nylon/OGR	Automontagem assistida por forças capilares	3	Não disponível	Alaranjado G	< 4	7,9	SHEATH e MAJUMDER, (2016)
				Azul de Metileno	100		
	Filtração à vácuo	3	Não disponível	Amarelo Direto 50	100	1,7	
				Alaranjado G	12		
(PDA-PSU) OG/TCM	Deposição camada a camada	3,4	Não disponível	Azul de Metileno	46-66	Não disponível	HU e MI, (2013)
				Rodamina-WT	93-95		
PDDA/OG/PAN	Deposição camada a camada	5	6,42	Azul metílico	99,2	Não disponível	WANG et al. (2016)
				Vermelho Congo	99,9		
(PEI-modificado) OG)/PAA/PVA/GA/PAN	Filtração sob pressão	5	0,87	Azul metílico	99,3	Não disponível	WANG et al. (2012)
MF _{MO-bio1500} -OG25	Filtração sob pressão	3	6,57	Azul de Metileno	96,3	2,30	Este Trabalho

Abreviaturas: OGR – óxido de grafeno reduzido; PDA – Polidopamina; PSU – Polissulfona; TCM - Cloreto de Trimesoyl; PDDA - cloreto de poli (dialil dimetil amônio); PAN – poliacrilonitrila; PEI – polietilenoimina; PAA – poli (ácido acrílico); PVA – Álcool polivinílico; GA – glutaraldeído.

4.2. Modificação I – Etapa II

Os resultados referentes às membranas de ultrafiltração modificadas pela mesma técnica aplicada nas membranas de microfiltração são apresentados nos subitens a seguir. As caracterizações das soluções modificadoras já foram apresentadas e discutidas nos itens 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3. Logo, nesta etapa são apresentados e discutidos os resultados da caracterização das membranas pura e modificada, bem como as discussões referentes aos ensaios de filtração que foram realizados.

4.2.1. Retenções Proteica e de OG pelas Membranas de UF

A Tabela 8 apresenta os dados referentes às retenções do biopolímero e OG depositados em cada membrana de UF.

Tabela 8: Massa de MO-bio e OG depositado nas membranas de UF pura e modificadas.

Membrana	Massa de MO-bio filtrada (mg)	Massa de MO-bio retida (mg)	Retenção de MO-bio (%)	Massa de OG retida (mg)
UF ₀	--	--	--	--
UF _{MO-bio200-OG20}	23,47 ± 0,09	22,92 ± 0,11	97,65	0,50
UF _{MO-bio400-OG20}	46,98 ± 0,12	45,34 ± 0,16	96,50	0,50
UF _{MO-bio600-OG20}	70,40 ± 0,17	66,93 ± 0,13	95,07	0,50
UF _{MO-bio400-OG10}	46,90 ± 0,08	44,57 ± 0,12	95,03	0,25
UF _{MO-bio400-OG30}	47,01 ± 0,15	45,39 ± 0,15	96,56	0,75
UF _{OG20}	--	--	--	0,50
UF _{MO-bio400}	46,99 ± 0,10	45,41 ± 0,05	96,64	--
UF _{MO-bio400-GO20 (Di)}	46,91 ± 0,13	45,25 ± 0,17	96,46	0,50
UF _{dMO-bio400-GO20 (AT)}	46,93 ± 0,10	44,26 ± 0,11	94,31	0,50
UF _{dMO-bio400-GO20 (Di)}	46,94 ± 0,19	44,55 ± 0,12	94,90	0,50

O mesmo comportamento observado nas membranas de MF modificadas com o biopolímero de MO também ocorreu para as membranas de UF. A quantidade retida em todos os tratamentos atingiu cerca de 95%, valor superior à retenção obtida pelas membranas de MF (Tabela 5). Ainda que a solução de biopolímero tenha sido filtrada apenas uma vez nesta segunda etapa. Isso se deve ao fato de que as membranas de UF apresentam poros com menor tamanho, quando comparadas as membranas de MF. A linearidade da deposição do MO-bio

nas concentrações trabalhadas podem ser explicadas da mesma forma que para as membranas de MF modificadas de forma similar (item 4.14). Em especial, as membranas modificadas por *dip-coating* (imersão) (UF_{dMO-bio400-GO20} (AT) e UF_{dMO-bio400-GO20} (Di)) na etapa da sulfonação apresentaram os valores mais baixos de retenção, possivelmente devido a degradação que o ácido sulfúrico causa nas membranas, levando a um ligeiro aumento do tamanho dos poros, e conseqüentemente, uma maior quantidade de biopolímero permeado pela membrana. Dada a alta retenção proteica acredita-se que as proteínas majoritariamente responsáveis pela modificação das membranas estejam classificadas na classe de albuminas e globulinas do tipo I e II (BAPTISTA et al., 2017). Em relação ao OG, este foi completamente retido pelas membranas com concentrações que variaram entre 0,25 a 0,75 mg.

4.2.2. Caracterização das Membranas de UF

As membranas comerciais de UF apresentam alto custo e, sendo assim, apenas as membranas pura (UF₀) e a modificada com melhor resultado nos testes de filtração (UF_{MO-bio400-OG20}), considerando a remoção de corante e os parâmetros de incrustação, foram caracterizadas pelas técnicas morfológicas e químicas apresentadas abaixo.

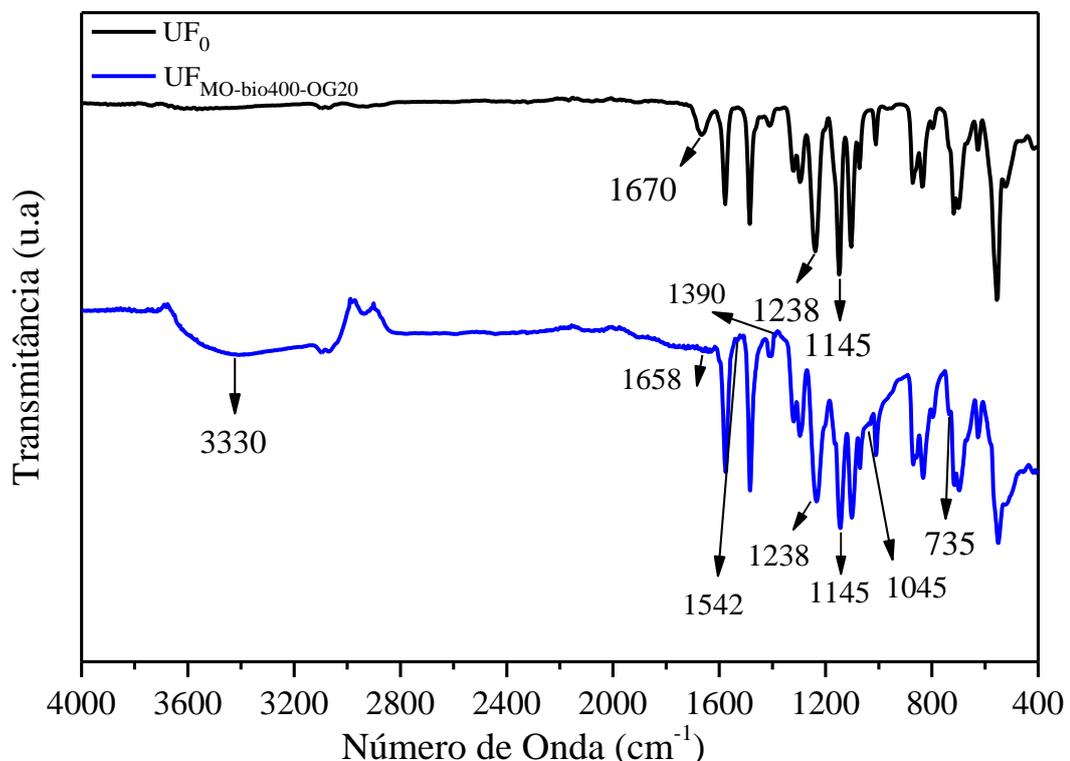
A Figura 34 apresenta os espectros de ATR-FTIR das membranas UF₀ e UF_{MO-bio400-OG20}. Da mesma maneira observada nas membranas de MF, as membranas UF apresentam evidências de bandas que são características do processo de sulfonação, da presença do biopolímero e do OG.

Os picos característicos da PES em ambos os espectros podem ser observados em 1145 e 1238 cm⁻¹ e correspondem à vibração simétrica do grupo sulfona (S=O=S) e ao estiramento da ligação éter aromática, respectivamente (LINARES; BENAVENTE, 2009; LUO et al., 2011). A incorporação do grupo sulfônico (associado à sulfonação) no anel benzênico da PES pode ser comprovada pela vibração em 735 cm⁻¹ (LUO et al., 2011). Também nota-se no espectro da membrana modificada a vibração do grupo SO₃⁻ em 1045 cm⁻¹ (BELFER et al., 2000). O pico em 1670 cm⁻¹, que aparece apenas na membrana sem modificação se deve ao estiramento da vibração C=C dos anéis aromáticos da estrutura da PES (HUANG et al., 2017).

A presença do OG também pode ser comprovada pelas bandas que apareceram na análise de FTIR, na qual a vibração em 1390 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da vibração do grupo C—OH e a vibração em 1045 cm⁻¹ deve-se ao estiramento da vibração C—O (IGBINIGUN et al., 2016).

Já a presença das proteínas da *Moringa* apareceram no espectro como uma vibração em 1542 cm^{-1} , que corresponde à amida do tipo II (BAPTISTA et al., 2017) e pela vibração em 1658 cm^{-1} (ARAÚJO et al., 2010b). A presença do pico alargado na região entre 3330 cm^{-1} representa o estiramento do grupo hidroxila ($-\text{OH}$), que é característico do grupos sulfônicos (UNNIKRISHNAN et al., 2010), do OG (YU et al., 2013) e das proteínas da MO (FAGBOHUN et al., 2014; NOEL JACOB et al., 2014). A presença dos picos citados indica que a membrana de UF foi modificada de forma eficaz.

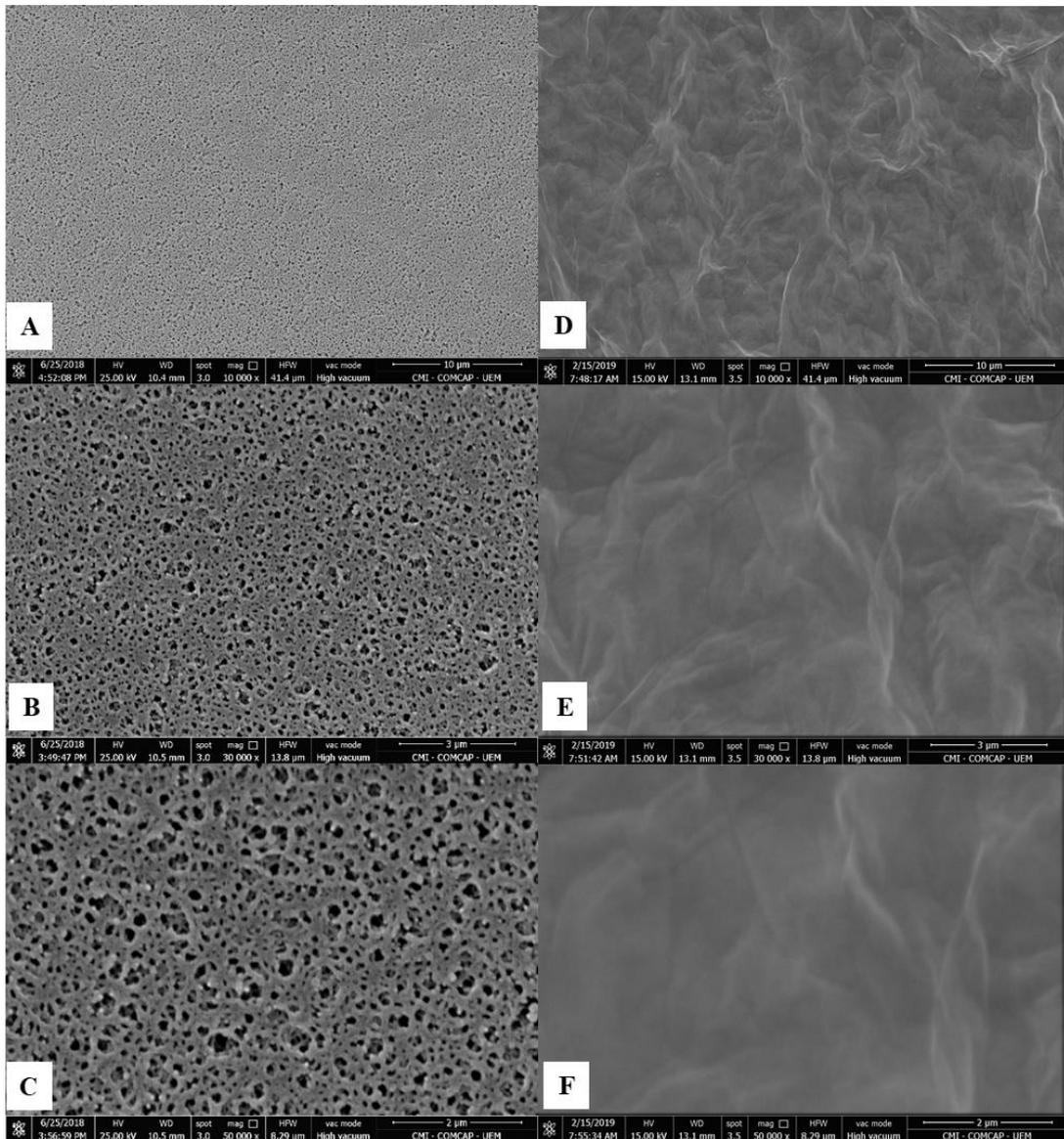
Figura 34: Espectro de ATR-FTIR das membranas UF_0 e $\text{UF}_{\text{MO-bio400-GO20}}$.



Fonte: Autora (2019)

Visando complementar as observações obtidas pelo ATR-FTIR, as morfologias das superfícies e secções transversais das membranas pura e modificada foram estudadas pelas imagens de MEV. Na Figura 35 (A, B e C) visualiza-se a seção superficial da membrana UF_0 e na Figura 35 (D, E e F) se observa a superfície da $\text{UF}_{\text{MO-bio400-GO20}}$, ambas apresentadas em três magnitudes diferentes.

Figura 35: Morfologia superficial das membranas UF₀ (A, B e C) e UF_{MO-bio400-GO20} (D, E e F) na magnitudes de 10.000, 30.000 e 50.000 vezes.



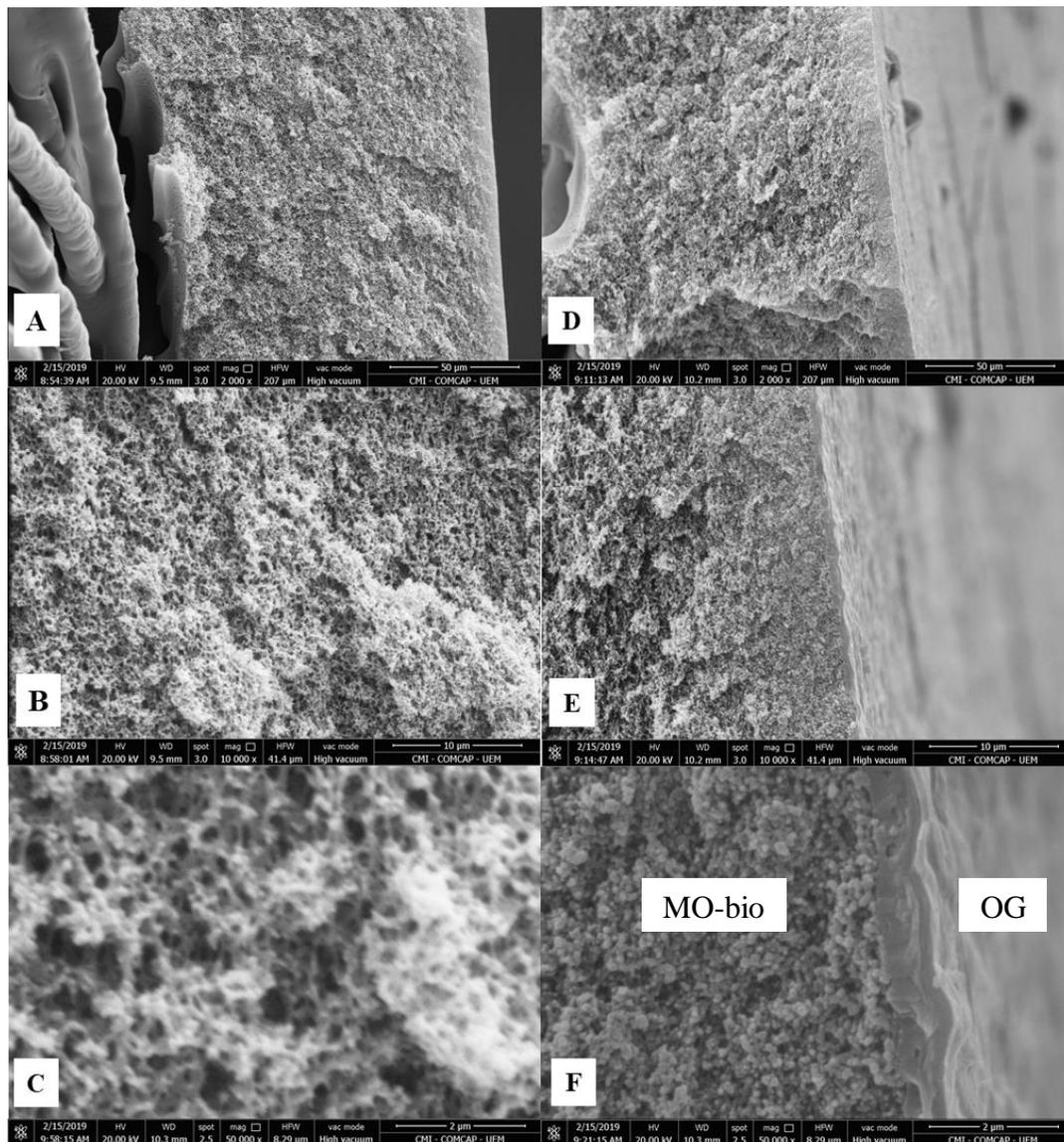
Fonte: Autora (2019).

A Figura 35 (A, B e C) representa a membrana de UF pura, destaca-se que sua estrutura é muito parecida com a membrana de MF₀ (Figura 26 (A, B e C)), pois ambas as membranas foram confeccionadas a partir do mesmo polímero. A membrana de UF₀ possui poros de tamanhos diversos, porém bem menores que os apresentados pela membrana de MF₀. Em comparação com a membrana de MF₀, a concentração de OG depositada na membrana de UF foi inferior. No entanto, da mesma forma reportada para a MF_{MO-bio1500-GO25} (Figura 26 (D, E e F)), todos os poros superficiais foram recobertos pelo OG, de modo que nas magnitudes

observadas, nenhum poro superficial foi visto para a membrana UF_{MO-bio400-GO20} (Figura 35 D, E e F). Ainda nota-se que o OG produziu uma membrana com superfície uniforme, porém enrugada (LIM et al., 2017).

Na Figura 36 (A, B e C) se observa a seção transversal da UF pura e na Figura 36 (D, E e F) a seção transversal da UF modificada, ambas apresentadas em três magnitudes diferentes.

Figura 36: Morfologia transversal das membranas UF₀ e UF_{MO-bio400-GO20} nas magnitude de 2.000, 10.000 e 50.000 vezes.



Fonte: Autora (2019).

As membranas de UF modificadas tiveram comportamento bem similar às de MF quanto a deposição dos agentes modificantes. Analisando a Figura 36, nota-se pouca diferença entre a membrana UF₀ e UF_{MO-bio400-GO20} nas magnitudes menores (2.000 e 10.000 vezes). A

deposição de MO-bio e OG fica bem evidenciada quando se comparam as membranas no aumento de 50.000 vezes (C e F). Os poros da membrana pura foram ocupados com o biopolímero de aspecto granular e, acima dele verificam-se as camadas de OG.

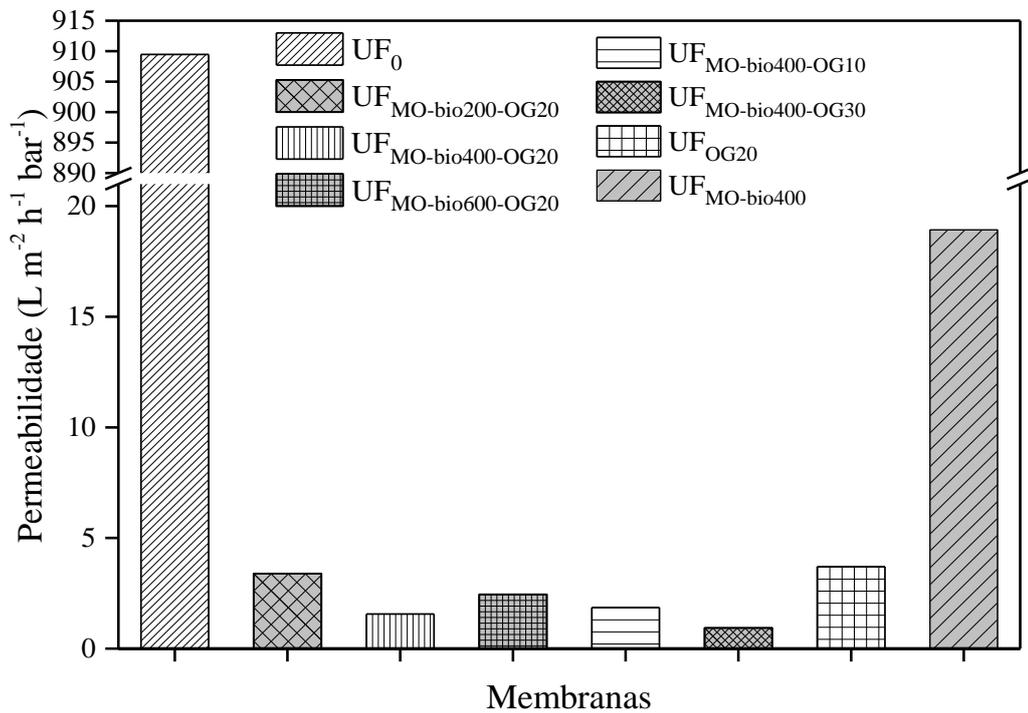
Nessa segunda etapa da Modificação I, esperava-se que com a variação nas quantidades de agentes modificantes fosse alcançada uma melhora na hidrofiliicidade das membranas. No entanto, o mesmo comportamento apresentado pelas membranas de MF modificadas também ocorreu para as membranas de UF. A membrana de UF modificada apresentou um ângulo de contato de $80,2 \pm 1,66^\circ$, enquanto que a membrana pura apresentou $66,00 \pm 0,72^\circ$, evidenciando um piora na hidrofiliicidade das membranas de UF. A mesma justificativa apresentada anteriormente (item 4.1.5), também se aplica para as membranas de UF modificadas.

4.2.3. Ensaio de Filtração para as Membranas de UF

A Figura 37 apresenta a permeabilidade das membranas de UF pura e modificadas. É possível notar que todas as membranas modificadas apresentaram permeabilidade inferior à UF_0 que apresentou o valor de $909,47 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Nas membranas em que a concentração do OG (20 mg.L^{-1}) foi mantida constante, o valor da permeabilidade começou em $3,39 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para a membrana com menor quantidade de biopolímero ($UF_{\text{MO-bio200-OG20}}$), passou para $1,57 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para membrana com quantidade intermediária de MO-bio ($UF_{\text{MO-bio400-OG20}}$) e voltou a subir quando a concentração de MO-bio empregado na modificação aumentou, atingindo um valor de $2,45 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ($UF_{\text{MO-bio600-OG20}}$).

Inicialmente, a concentração de biopolímero aumenta gradativamente nas modificações, no entanto a permeabilidade não diminuiu na mesma proporção. Provavelmente, a membrana com menor quantidade de biopolímero apresentou alta permeabilidade, devido à baixa quantidade de biopolímero depositada na membrana, o que diminuiu a resistência ao transporte da água. Já na membrana modificada com alta concentração de biopolímero pode ter ocorrido aglomeração do polímero de forma irregular sobre a superfície da membrana, de modo que caminhos livres se formassem facilitando a passagem da água. A membrana $UF_{\text{MO-bio400-OG20}}$ apresentou resultado intermediário de permeabilidade e melhores resultados nos testes de filtração, desta forma duas novas membranas foram preparadas mantendo-se fixo a concentração de MO-bio em 400 mg.L^{-1} e variando-se a concentração de OG em 10 e 30 mg.L^{-1}

Figura 37: Permeabilidade à água das membranas UF pura e modificadas.

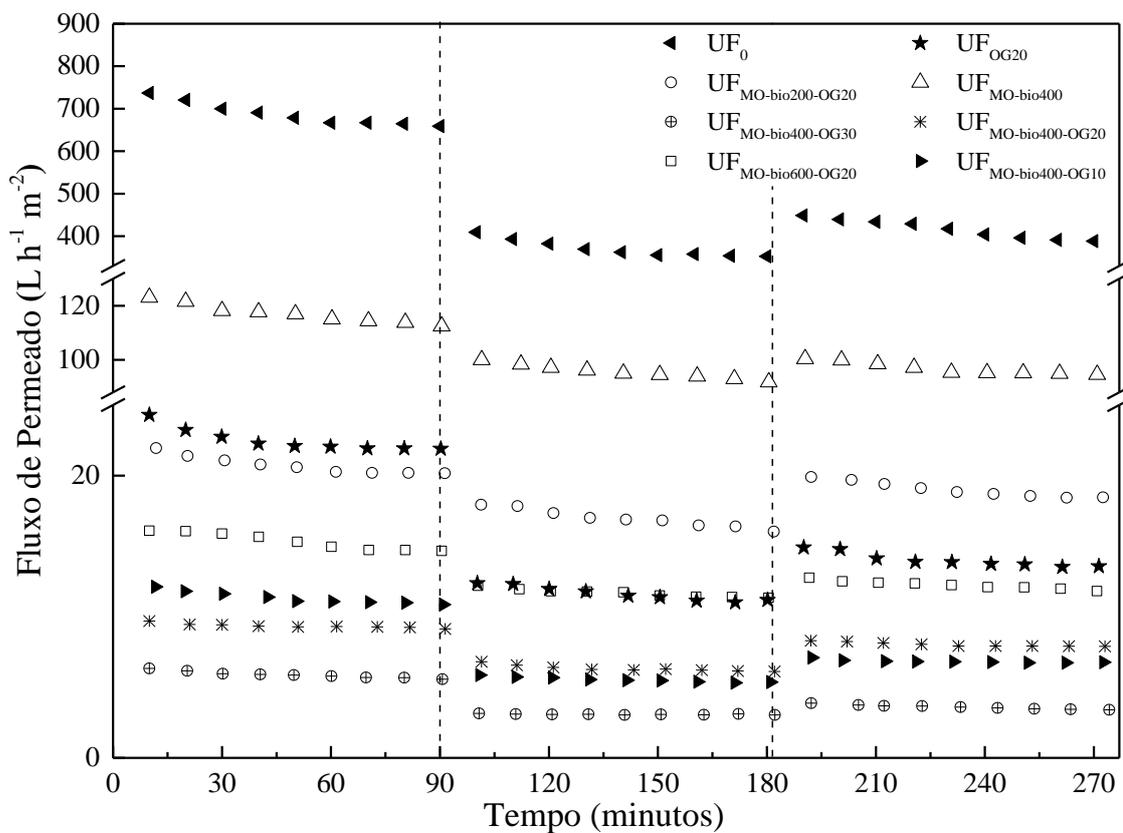


Fonte: Autora (2019).

A membrana UF_{MO-bio400-OG10} apresentou permeabilidade de 1,86 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ e a UF_{MO-bio400-OG30} apresentou 0,93 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹. Conforme se observa o aumento da quantidade de OG tem um efeito de diminuição da permeabilidade da membrana. Isto já era esperado, uma vez que o OG cria uma superfície com várias camadas laminares e quanto maior essa camada mais difícil é a passagem da água. Para analisar o efeito sinérgico das soluções modificantes sobre a permeabilidade foram preparadas duas membranas, uma apenas com OG (UF_{OG20} com permeabilidade de 3,70 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹) e outra modificada apenas com MO-bio (UF_{MO-bio400} com permeabilidade de 18,93 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹). Além destas duas membranas apresentarem os valores mais altos de permeabilidade, também apresentaram os piores desempenhos entre todas as modificadas, evidenciando que para melhor funcionamento da membrana, deve ser considerado o efeito sinérgico das duas substâncias modificadoras para alcançar resultados satisfatórios.

Depois de avaliada a permeabilidade para cada uma das membranas, mediu-se os fluxos de permeado através delas, conforme se observa na Figura 38 a seguir.

Figura 38: Avaliação do fluxo de permeado das membranas de UF pura e modificadas.

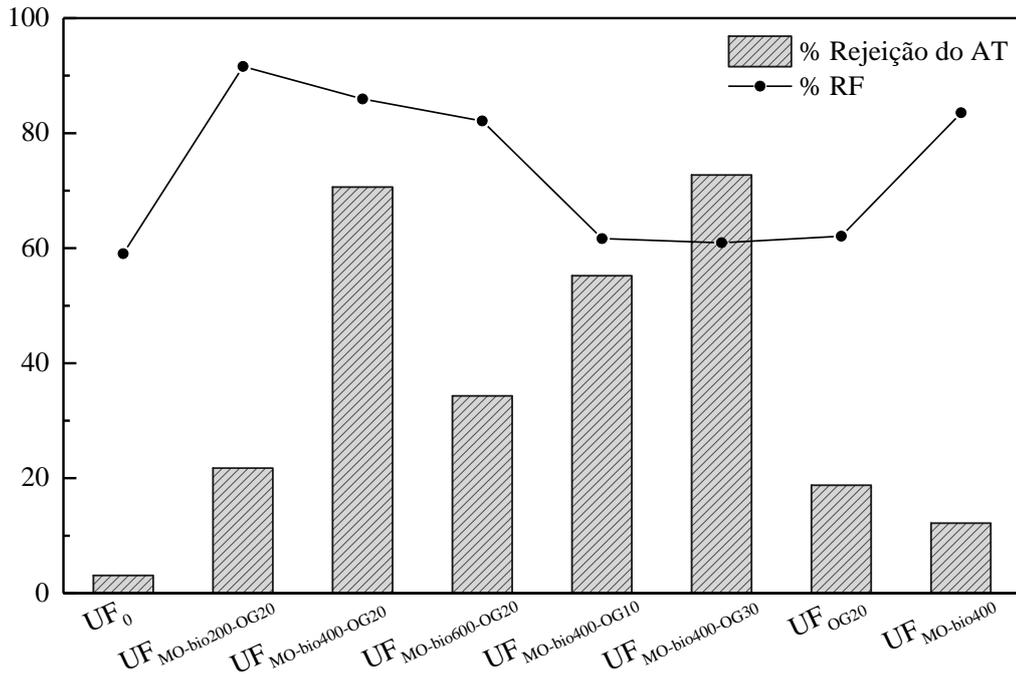


Fonte: Autora (2019).

Analisando o fluxo das membranas, constata-se que as modificações foram responsáveis pela diminuição dos fluxos. Este comportamento já era previsto, em virtude do método utilizado que consiste em filtrar soluções modificantes pela membrana.

Para uma análise completa dos dados, o fluxo de permeado deve ser analisado em conjunto com os parâmetros de remoção de corante e recuperação de fluxo, os quais estão dispostos na Figura 39.

Figura 39: Taxas de remoção do AT e a RF para as membranas de UF pura e modificadas.



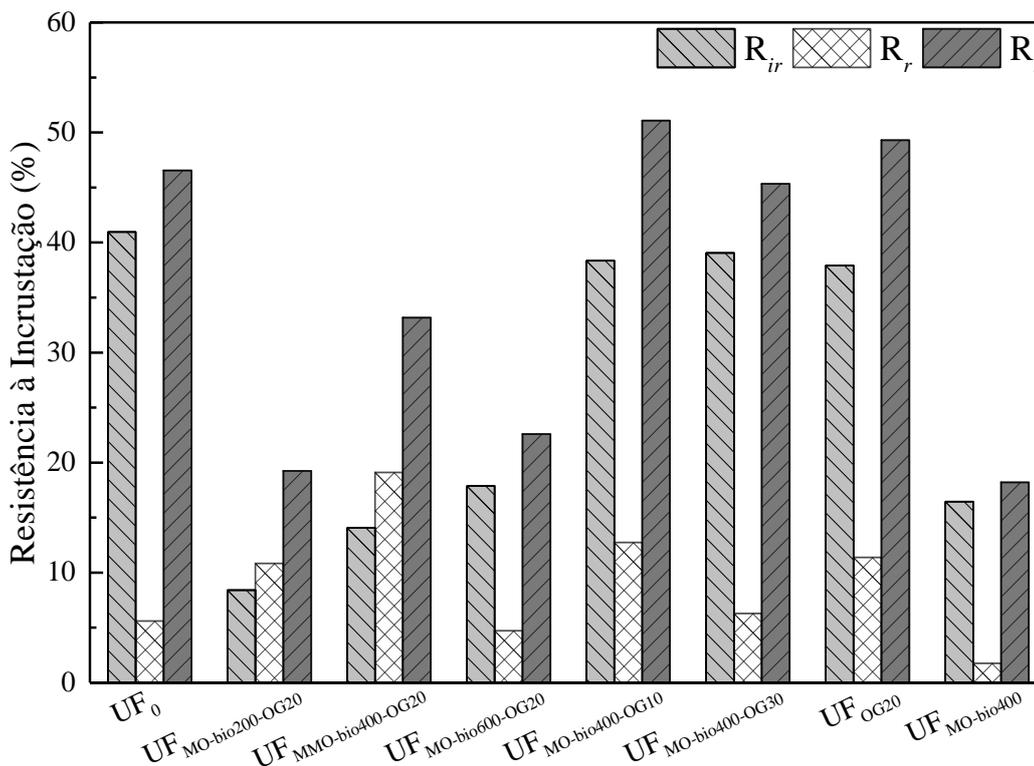
Fonte: Autora (2019).

A membrana sem modificação (UF₀) apresentou pior desempenho quando são analisados os dois parâmetros em conjunto, pois obteve-se uma remoção de apenas 3,08% e RF de 59,05%, os menores valores obtidos. As membranas modificadas apenas com OG (UF_{OG20}) ou MO-bio (UF_{MO-bio400}) apresentaram baixa remoção de AT (18,77 e 12,16%, respectivamente), já em relação a RF a UF_{MO-bio400} obteve um resultado de 83,55% em comparação com a UF_{OG20}, que alcançou 62,08%. Estas comparações indicam que a membrana ideal deve combinar os agentes modificantes em prol de alcançar resultados mais efetivos. Analisando os parâmetros em conjunto, verifica-se que a membrana UF_{MO-bio400-OG20} apresentou o melhor desempenho, atingindo 70,61% de remoção de corante e RF de 85,93%.

4.2.4. Avaliação das Taxas de Incrustação para as Membranas de UF

A fim de complementar o estudo das filtrações, avaliou-se as taxas de incrustação para cada uma das membranas, as quais estão dispostas na Figura 40.

Figura 40: Avaliação das taxas de resistência para as membranas de UF pura e modificadas.



Fonte: Autora (2019).

A membrana pura atingiu o maior valor de resistência irreversível (40,95%) dentre todas as membranas testadas, além de apresentar um dos maiores valores de resistência total (46,54%), atrás apenas das membranas $UF_{MO-bio400-OG10}$ (51,08%) e UF_{OC20} (49,30%). As demais membranas apresentaram baixos valores de R_{ir} , variando de 8,41% ($UF_{MO-bio200-OG20}$) até 39,06% ($UF_{MO-bio400-OG30}$). A membrana que atingiu a performance mais satisfatória foi a $UF_{MO-bio400-OG20}$, apresentando uma resistência total de 33,16%, composta por 14,07% de resistência irreversível e 19,09% de reversível.

Nesta segunda etapa, optou-se por trabalhar com o corante aniônico AT, pois esperava-se uma melhoria na capacidade anti-incrustante das membranas de UF em relação as membranas de MF que foram testadas para remoção de um corante catiônico. No entanto, a capacidade anti-incrustante das membranas de UF modificadas foi inferior às de MF modificadas. Acredita-se que os resultados obtidos pelas membranas de UF tenha sido menos expressivos, por causa do tipo de filtração realizada, uma vez que na primeira etapa trabalhou-se com fluxo tangencial e na segunda com fluxo perpendicular (em virtude do módulo de filtração). O módulo de membranas com filtração tangencial permitia uma limpeza hidráulica

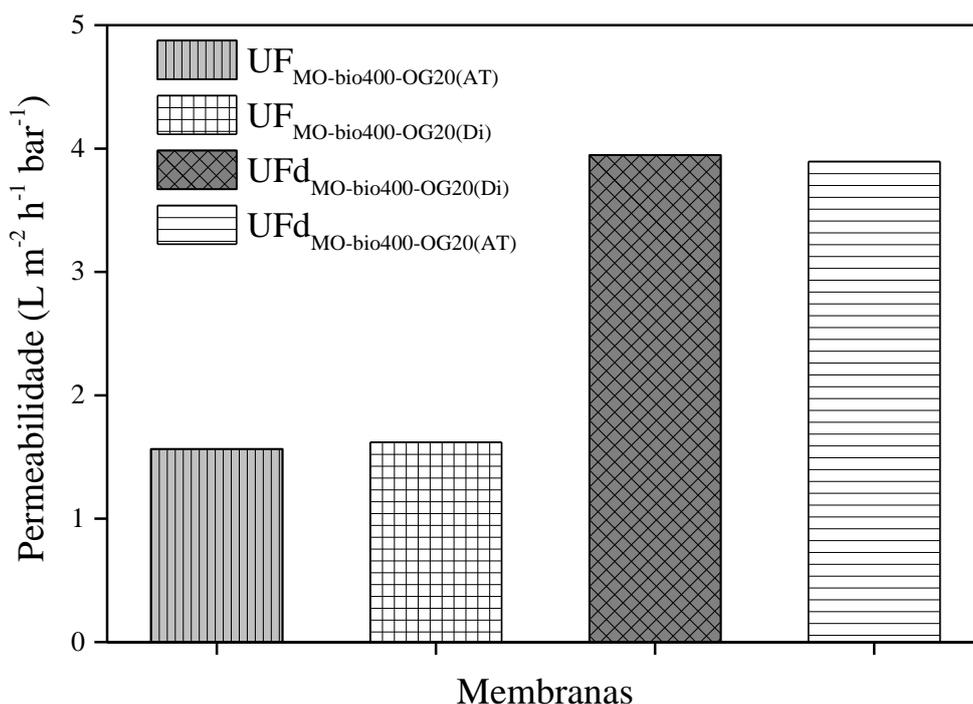
mais efetiva do que o módulo com filtração perpendicular e isso explica o fato da incrustação ser maior nessa segunda etapa.

Diante de todos os resultados apresentados, a membrana UF_{MO-bio400-OG20}, a qual apresentou o melhor resultado geral, considerando todos os parâmetros anteriormente avaliados foi estudada em detalhes, realizando-se algumas variações no método de modificação, bem como no contaminante tratado.

4.2.5. Aprofundamento do Estudo da Modificação Proposta para UF_{MO-bio400-OG20}

A Figura 41 apresenta a permeabilidade da membrana UF_{MO-bio400-OG20} e as demais membranas produzidas a partir dela. Para identificação dos contaminantes tratados, escreveu-se o índice dele à frente do nome da membrana.

Figura 41: Permeabilidade à água das membranas UF com variação na etapa de sulfonação.



Fonte: Autora (2019).

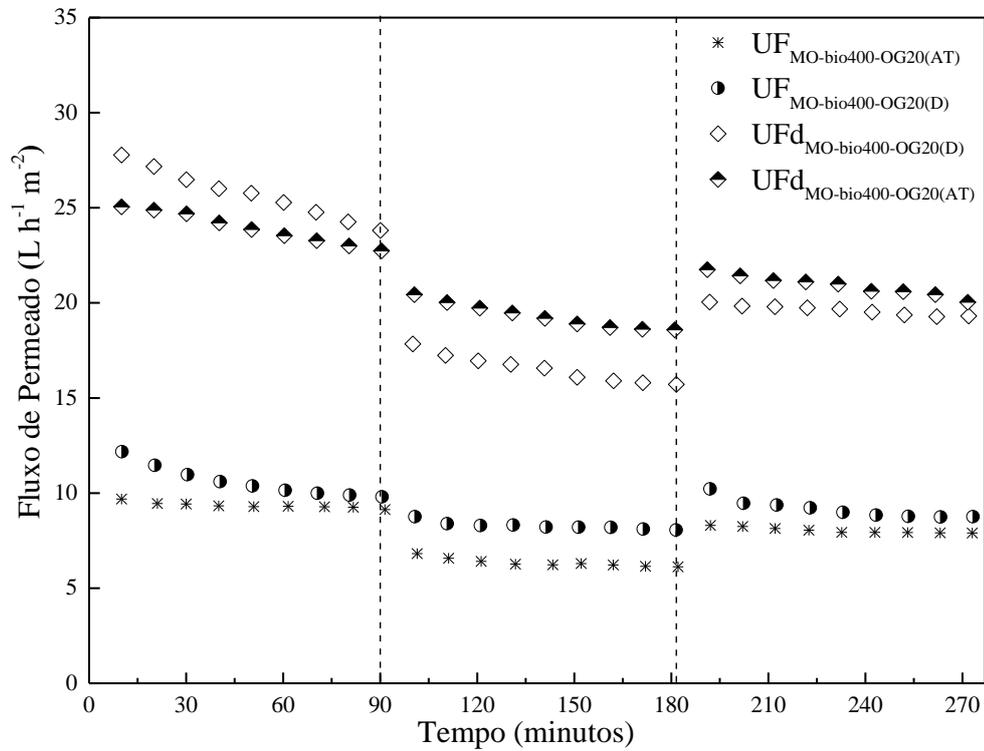
Inicialmente, manteve-se o mesmo processo de modificação para todas as etapas (sulfonação, deposição de biopolímero e OG), realizadas por filtração sob pressão. Desta forma, a permeabilidade da UF_{MO-bio400-OG20(AT)} testada para AT ficou próxima ao da UF_{MO-bio400-OG20(Di)} testada para Di, com valores de 1,57 m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ e 1,62 m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, respectivamente. Alterando o processo de sulfonação para imersão e mantendo as demais etapas por filtração

pressurizada, verificou-se um aumento de mais de 50% no valor da permeabilidade, sendo que as membranas $UF_{dMO-bio400-OG20(AT)}$ e $UF_{dMO-bio400-OG20(AT)}$ atingiram uma permeabilidade de $3,95 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ e $3,89 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, respectivamente. Conforme se constata, a modificação depende também do tipo de método empregado, pois na sulfonação teve um efeito positivo sobre a permeabilidade da membrana. Tal comportamento era esperado, uma vez que a sulfonação é conhecida por melhorar a hidroflicidade das membranas. Segundo ZHANG et al. (2013), o aumento deste parâmetro está diretamente relacionado ao aumento da permeabilidade à água, uma vez que uma superfície mais hidroflica atrai mais facilmente as moléculas de água para dentro da matriz da membrana, facilitando sua passagem. Além disso, presume-se que a sulfonação com ácido sulfúrico pode ter degradado parcialmente a estrutura da membrana em função do caráter corrosivo do ácido, levando a um aumento no tamanho dos poros da membrana, o que também contribui para o aumento da permeabilidade.

O aumento no tamanho dos poros, causado pela sulfonação realizada por imersão, foi confirmado pela filtração dos polímeros PEG (1.500 Da) e PVP (40.000 Da). A membrana modificada inteiramente por filtração ($UF_{MO-bio400-OG20}$), apresentou retenção de PEG de 80% e 95% de PVP, enquanto que a membrana ($UF_{dMO-bio400-OG20}$), na qual se mudou a etapa da sulfonação para imersão, obteve retenção 75% de PEG e 92% de PVP. Deste modo, tem-se que o tamanho molecular de corte para as duas membranas varia entre 1500 a 40.000 Da. Observando estes valores, pode-se deduzir que a membrana $UF_{MO-bio400-OG20}$, que apresentou maior retenção de polímeros, possui uma média de tamanho de poro ligeiramente menor que a membrana que retém menos.

Depois de avaliada a permeabilidade para cada uma das membranas, mediu-se os fluxos de permeado que podem ser analisados na Figura 42.

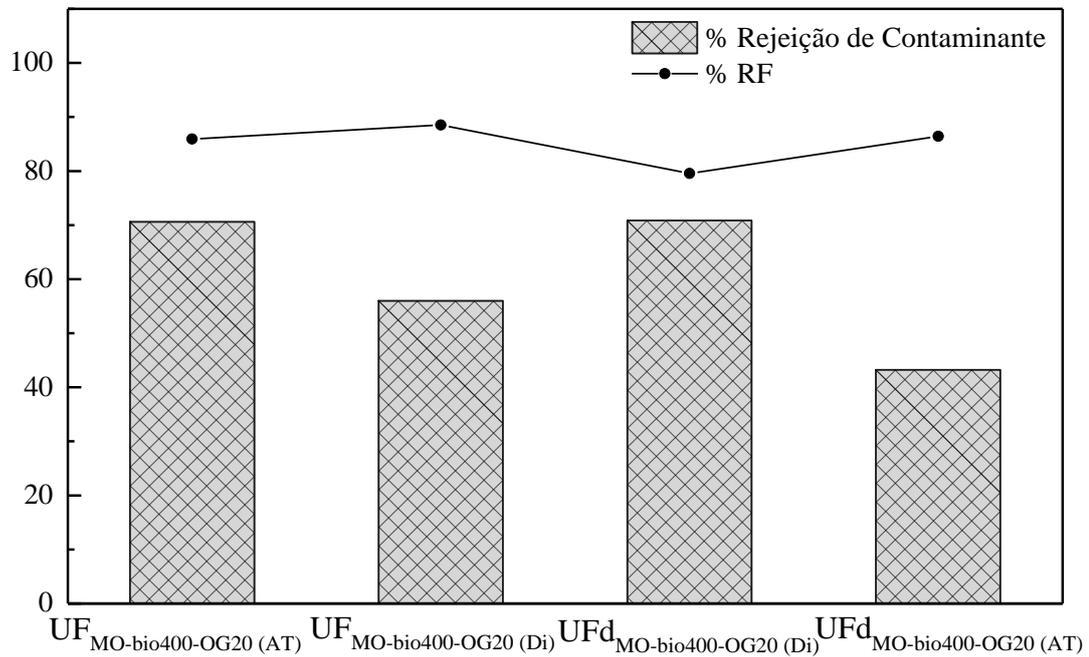
Figura 42: Fluxos de permeado para as membranas de UF com variação no método de sulfonação e contaminante testado.



Fonte: Autora (2019).

Constata-se de maneira geral um aumento do fluxo de permeado, comparando-se os fluxos das membranas $UF_{MO-bio400-OG20(AT)}$ e $UF_{MO-bio400-OG20(D)}$ com as membranas que sofreram modificação com o método na etapa da sulfonação, a $UFd_{MO-bio400-OG20(AT)}$ e $UFd_{MO-bio400-OG20(D)}$. Este comportamento era esperado, dado ao aumento na permeabilidade causado pela variação do método. Como já apresentado, para melhor entendimento sobre a aplicabilidade das membranas, os fluxos de permeado devem ser analisados em conjunto com as taxas de remoção do contaminantes e recuperação de fluxo, os quais estão apresentados na Figura 43.

Figura 43: Taxas de remoção e recuperação de fluxo para as membranas com variações de método de sulfonação e tipos diferentes de contaminante.



Fonte: Autora (2019).

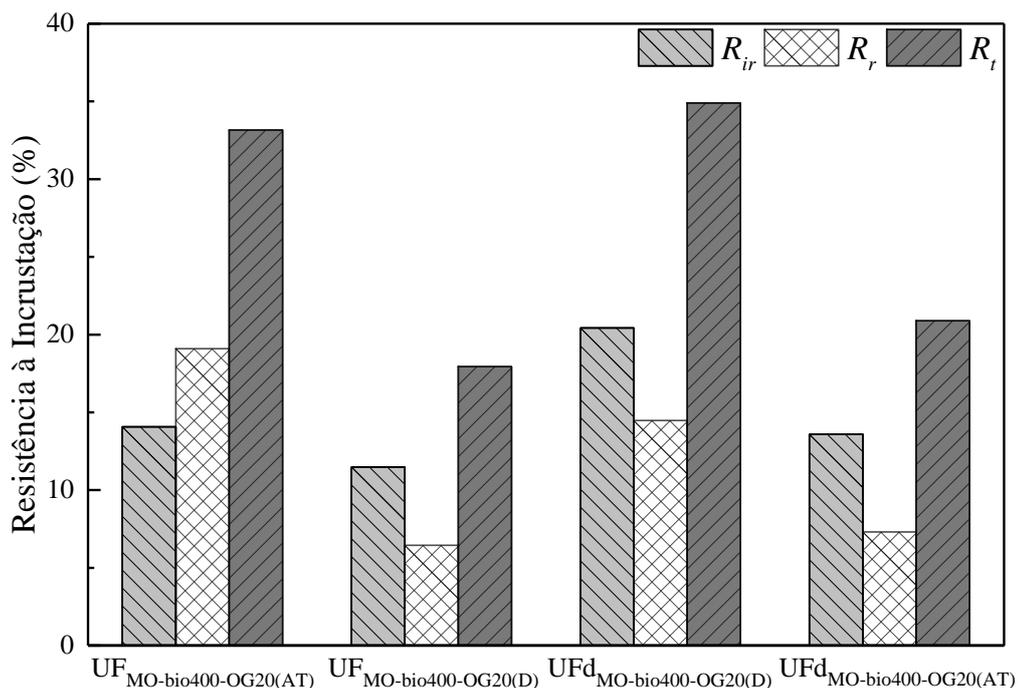
Os resultados mostram que o corante AT foi melhor removido pela membrana modificada inteiramente por filtração pressurizada (UF_{MO-bio400-OG20(AT)} – 70,61%), do que para a membrana com variação no método de sulfonação (UF_dMO-bio400-OG20(AT) – 43,21%). No entanto, o Di apresentou um comportamento inverso e sua remoção foi superior na membrana com modificação híbrida (UF_dMO-bio400-OG20(Di) – 70,85%), do que a membrana modificada pelo método de filtração pressurizada (UF_{MO-bio400-OG20(Di)} – 55,98%). A diferença de taxas de remoção pode ser elucidada pelas características de cada uma das membranas e também dos contaminantes avaliados.

A remoção do AT foi fortemente influenciada pelo princípio de exclusão de poro, uma vez que a taxa de remoção foi maior para a membrana UF_{MO-bio400-OG20(AT)}, que possuía menor tamanho de poro em relação à membrana UF_dMO-bio400-OG20(AT). Já a remoção de Di foi maior para a membrana com maior tamanho de poro (UF_dMO-bio400-OG20(Di)), ainda que a molécula do Di seja menor que a de AT. Como o Di é parcialmente polar supõe-se que a molécula tenha se orientado, durante as filtrações, de modo a repelir a superfície da membrana, permitindo a passagem da água (que possuía maior afinidade com a superfície, do que o herbicida). No caso do AT, acredita-se que a sua alta polaridade e solubilidade em água tenham sido decisivas para

a baixa remoção em uma membrana de poro ligeiramente maior. Quanto a taxa de RF, todas as quatro membranas avaliadas apresentaram valores elevados, variando entre 79,57% até 88,51%.

Ainda, como complemento do estudo das filtrações, avaliou-se as taxas de incrustação para cada uma das membranas modificadas, obtendo-se os resultados dispostos na Figura 44.

Figura 44: Avaliação das taxas de resistência para as membranas de UF modificadas.



Fonte: Autora (2019).

Entre as membranas modificadas apenas pelo método de filtração pressurizada, verificou-se que a membrana utilizada para tratar o AT ($UF_{MO-bio400-OG20(AT)}$) apresentou todas as taxas de incrustação superiores à membrana usada para tratar o Di ($UF_{MO-bio400-OG20(Di)}$). Isto provavelmente está relacionado à taxa de remoção, que foi maior para o AT (70,61%) do que para o herbicida (55,98%). O mesmo comportamento foi apresentado pelas membranas com modificação na etapa da sulfonação. Pelo fato do Di ter alcançado maior remoção (70,85%), quando comparado ao AT (43,21%), a membrana $UF_{dMO-bio400-OG20(Di)}$ apresentou todas as taxas de incrustação superiores à $UF_{dMO-bio400-OG20(AT)}$. De maneira geral, quanto maior a quantidade de contaminante retida, maior é a probabilidade de que parte dele cause incrustação irreversível na membrana.

4.3. Modificação II: Processo Combinado de CF com UF

Os resultados alcançados nesta etapa híbrida, que combinou CF com coagulante natural de MO e filtração em membranas de UF modificadas, são apresentados e discutidos a seguir.

4.3.1. Avaliação do Processo de CF

As características físico-químicas do corante RP5 e a eficiência de remoção do processo de CF após 30 minutos de sedimentação são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros avaliados durante o processo de coagulação/floculação.

Parâmetros	Valores Iniciais	Valores após CF	Eficiência de Remoção (%)
Cor aparente (mgPt-CoL ⁻¹)	313,00 ± 0,12	278,00 ± 0,18	11,18
Concentração do corante (mgL ⁻¹)	10,00 ± 0,08	8,95 ± 0,17	10,50
pH	5,58 ± 0,25	5,03 ± 0,34	*

* Eficiência de remoção não se aplica a este parâmetro.

Na Tabela 9 é possível observar que o pH da solução de corante praticamente não se alterou após a CF, conforme também observado por BHATIA, OTHMAN e AHMAD, (2007) que demonstraram que a MO usada como agente coagulante para tratar efluente da fábrica de óleo de palma, não causa alterações significativas no pH da amostra tratada. Deste modo, o uso deste coagulante torna-se viável, pois evita custos desnecessários de ajuste do pH ao longo do tratamento, que seria muito benéfico, em termos financeiros, para um processo em escala industrial. Portanto, a baixa eficiência geral alcançada pela CF na remoção dos parâmetros avaliados justifica a necessidade da etapa subsequente de filtração em membranas. Como objetivo do trabalho foi considerar o conjunto dos tratamentos (CF–UF) para obtenção do melhor resultado, um estudo mais aprofundado do processo de CF para melhorar a eficiência de remoção do corante não foi realizado.

Embora ainda não esteja completamente elucidado, diversos indícios apontam que as proteínas diméricas presentes no extrato proteico da MO possam agir como um polieletrólito catiônico na CF (BICHI; PH, 2013). Mangale, Chonde e Raut (2012) sugerem que o mecanismo envolvido durante a CF com a MO pode ocorrer de duas maneiras: por neutralização de cargas

e/ou por adsorção. Esta afirmação está em concordância com os dados do potencial Zeta expressos na Tabela 10, na qual se observa que o potencial Zeta inicial de RP5 é negativo ($-0,69 \pm 0,10$ mV) e, após a adição de coagulante no final da sedimentação, torna-se ligeiramente positivo ($1,09 \pm 0,18$ mV), indicando que as cargas superficiais foram neutralizadas.

Tabela 10: Parâmetros avaliados durante a sedimentação.

Parâmetros	Iniciais	Valores		Tempo de Sedimentação		
		Mistura Rápida	Mistura Lenta	10 (min)	20 (min)	30 (min)
Tamanho de Partícula (nm)	$4693,4 \pm 1,9$	$2998,3 \pm 0,5$	$1693,4 \pm 0,4$	$1202,2 \pm 2,6$	$1009,9 \pm 0,5$	$868,3 \pm 0,1$
Índice de PDI	$0,5370 \pm 0,009$	$0,6080 \pm 0,010$	$0,798 \pm 0,010$	$0,4020 \pm 0,009$	$0,3940 \pm 0,011$	$0,3090 \pm 0,006$
Potencial Zeta (mV)	$-0,69 \pm 0,10$	$0,07 \pm 0,14$	$0,66 \pm 0,07$	$0,79 \pm 0,10$	$0,96 \pm 0,08$	$1,09 \pm 0,18$

Bongiovani et al. (2014) elucidaram que o processo de floculação pode ocorrer em dois estágios. Inicialmente, o sistema coloidal se desestabiliza e depois há a formação de um complexo entre os compostos do coagulante e a solução a ser tratada. No caso deste estudo, a desestabilização foi causada pelas interações eletrostáticas entre o coagulante e a solução RP5 e, em seguida, um complexo resultante da adsorção entre os compostos presentes no coagulante (potencial Zeta natural de $4,97 \pm 0,44$ mV) e as moléculas de corante foram formadas, reduzindo as cargas eletrostáticas de superfície.

As implicações do potencial Zeta são complementadas pelos resultados de tamanho de partícula e índice de PDI. Segundo Tripathi, Gupta e Saraf (2010), valores de PDI $> 0,5$ indicam agregação de partículas, o que pode ser observado nos tempos de mistura rápido e lento durante a coagulação expressos na Tabela 10. Além disso, a diminuição do tamanho de partícula durante a sedimentação pode ser justificada devido à rápida sedimentação gravitacional de partículas de maior tamanho e massa, enquanto que partículas menores e mais leves levaram mais tempo para sedimentar (MATEUS et al., 2017). As partículas remanescentes apresentam menor distribuição de tamanho (PDI $< 0,5$), indicando a formação de uma suspensão mais homogênea ao final da sedimentação.

Embora o volume de lodo gerado após o processo de CF não tenha sido avaliado neste estudo, os dados da literatura indicam que o volume gerado é significativamente menor quando o extrato de MO é utilizado como coagulante, especialmente quando comparado aos

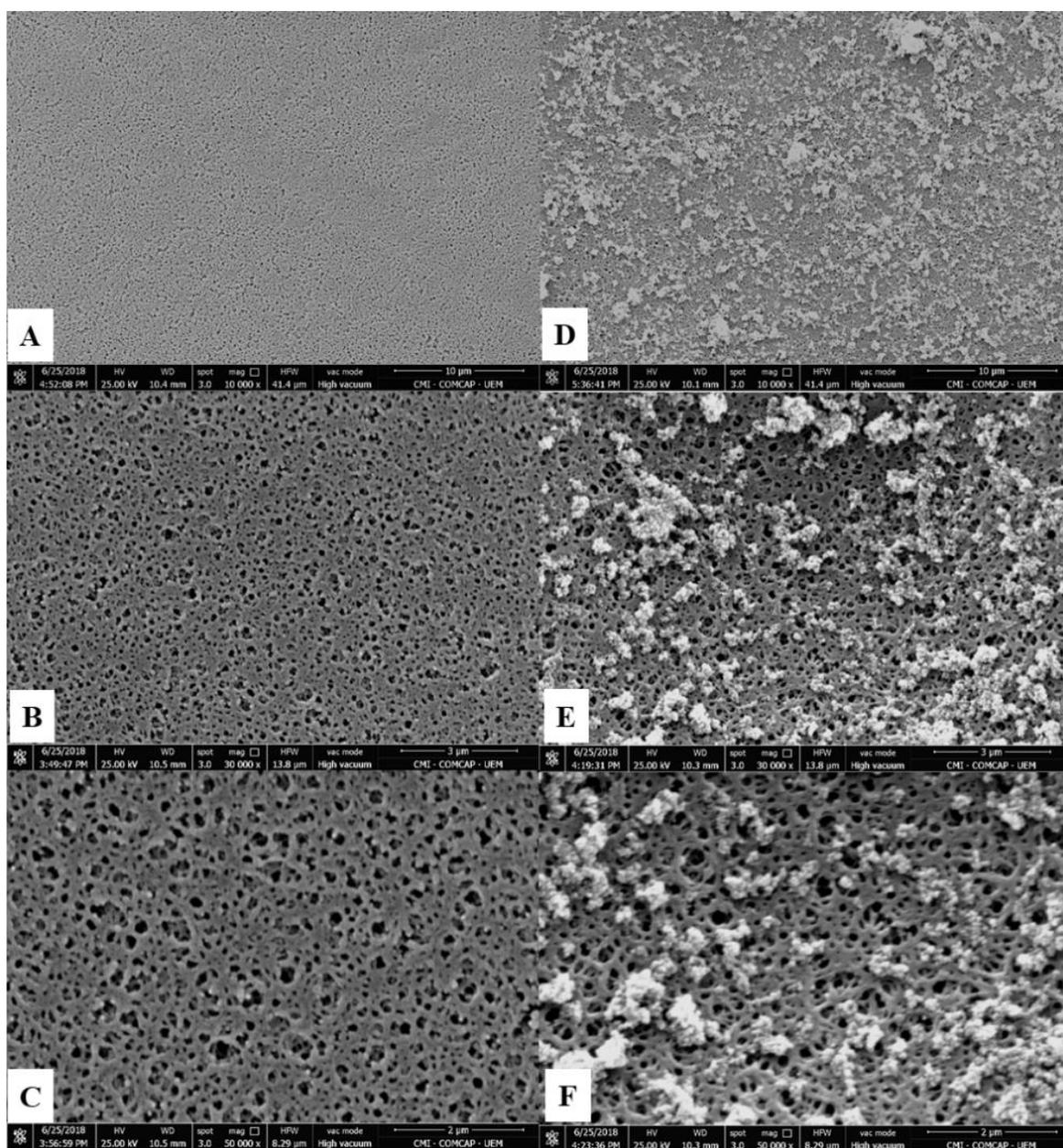
coagulantes derivados de sais de alumínio (KATAYON et al., 2007). Este fato contribui positivamente os processos subsequentes (como a filtração por membranas) e contribui para minimizar os problemas relacionados ao descarte do lodo residual.

4.3.2. Caracterização das Membranas de UF Modificadas com TiO₂

A membrana de UF comercial sem modificação apresentou um ângulo de contato com a água de $66,00 \pm 0,72^\circ$ e após a modificação com TiO₂ tornou-se mais hidrofílica, exibindo um ângulo de contato de $51,40 \pm 0,65^\circ$. De acordo com LUO et al. (2005), a deposição de partículas de TiO₂ em uma membrana de PES previamente sulfonada pode ocorrer de duas maneiras: por coordenação entre grupos sulfona e éter ligados ao Ti⁴⁺ ou por uma ligação de hidrogênio entre estes grupos e o grupo hidroxila do TiO₂. Logo, o aumento na hidrofiliidade da membrana é justificado pela existência de grupos hidroxila ligados ao titânio (Ti–OH), que através da ligação de hidrogênio e forças de van der Waals, interagem com a água, aumentando o seu fluxo (SAFFAR et al., 2014).

A Figura 45 apresenta as imagens obtidas por MEV das membranas pura e modificada em três magnitudes diferentes. A Figura 45 (A, B e C) mostra a estrutura típica de uma membrana de UF porosa com tamanho de poros variados. A presença de nanopartículas de TiO₂ com diferentes dimensões pode ser claramente visualizada na imagem da membrana modificada da Figura 45 (D, E e F). O TiO₂ apresenta tendência a aglomeração, o que pode reduzir o fluxo de água e diminuir as propriedades anti-incrustantes devido aos defeitos criados na topografia superficial da membrana (RAZMJOU; MANSOURI; CHEN, 2011). Apesar disto, neste estudo especificamente, tal aglomeração não influenciou negativamente os parâmetros citados. Conforme notou-se ao analisar o desempenho das membranas modificadas, em relação as membranas puras em todos os testes de filtração. Observa-se também que a modificação aumentou ligeiramente o tamanho dos poros superficiais, conforme relatado no trabalho de RAZMJOU et al. (2011).

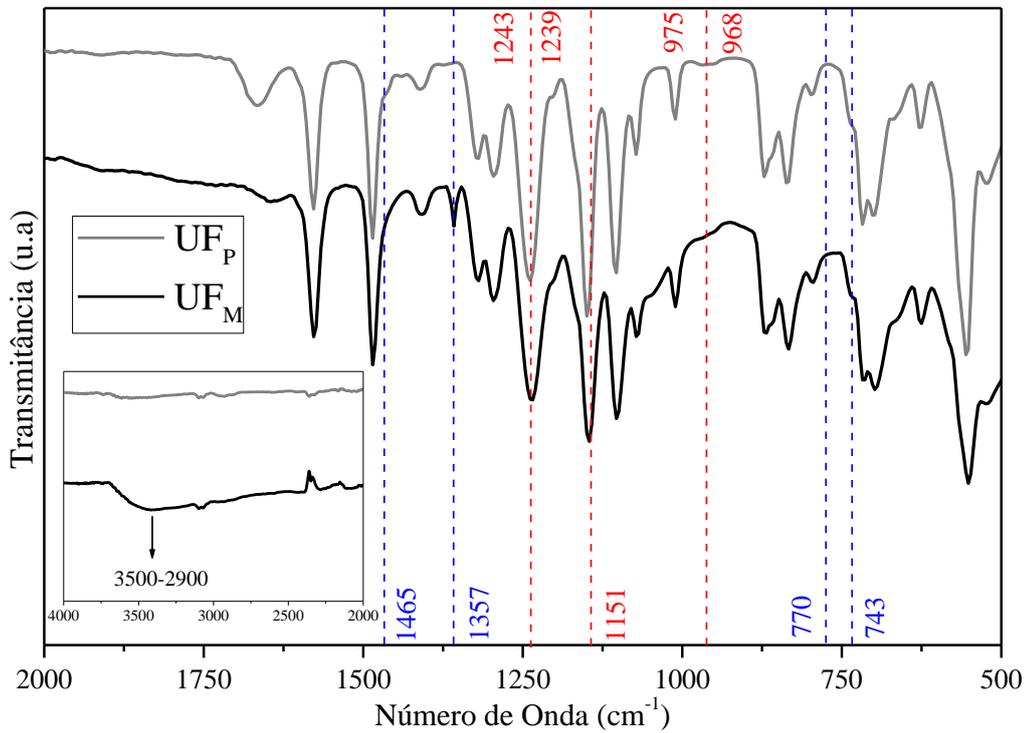
Figura 45: Morfologia superficial das membranas UF₀ (A, B e C) e UF_M (D, E e F) nas magnitudes de 10.000, 30.000 e 50.000 vezes.



Fonte: Autora (2019).

Como complemento das morfologias fornecidas pelo MEV, realizou-se as análises de ATR-FTIR, cujos espectros das membranas pura (UF_P) e modificada (UF_M) são apresentados na Figura 46.

Figura 46: Espectros obtidos pelo FTIR-ATR das membranas pura e modificada.



Fonte: Autora (2019)

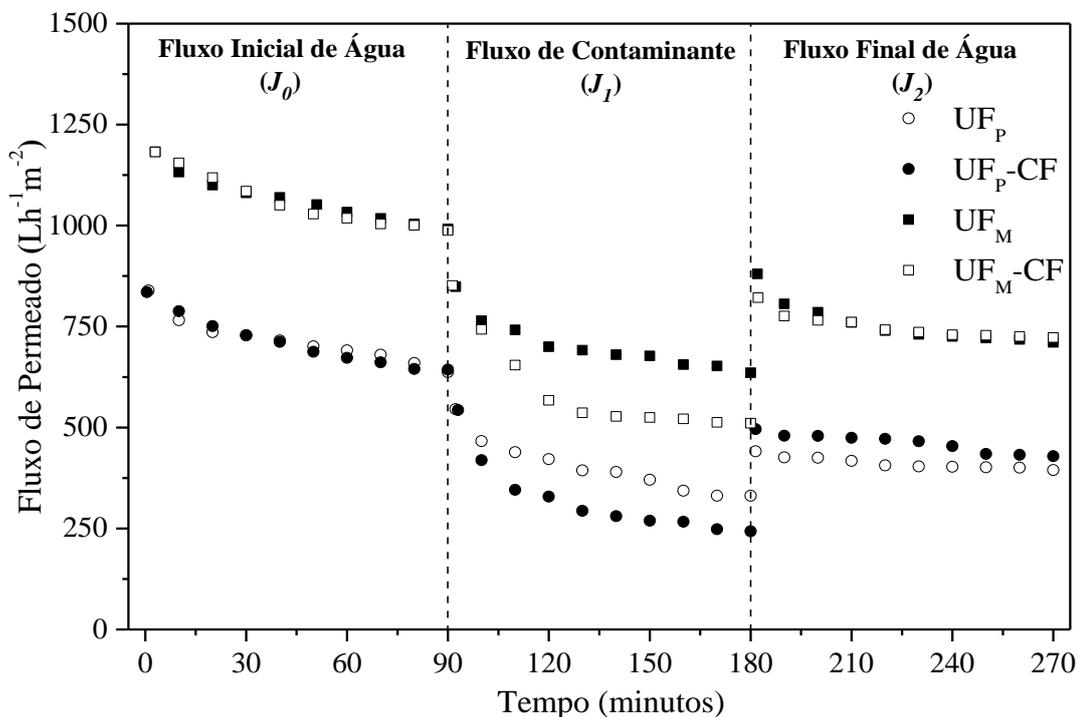
Picos pertinentes às bandas de sulfonação e presença de nanopartículas de TiO₂ podem ser observados comparando-se os espectros das membranas puras e modificadas. Ainda, notam-se picos associados à composição estrutural das membranas de PES em 1151 cm⁻¹ e 1243 cm⁻¹, correspondentes à vibração simétrica do grupo sulfona (S=O=S) e ao estiramento da ligação éter aromática, respectivamente (LINARES; BENAVENTE, 2009; LUO et al., 2011). Para a membrana modificada, uma vibração pode ser observada em 1465 cm⁻¹, devido à incorporação do grupo sulfona (proveniente do processo de sulfonação) ao anel benzeno (LUO et al., 2011). De acordo com LUO et al. (2011), a deposição de partículas de titânio na membrana provoca deslocamento em alguns picos, o que ocorreu entre os picos da membrana UF_P em 1243 cm⁻¹ e 968 cm⁻¹ para 1239 cm⁻¹ e 975 cm⁻¹ na UF_M, respectivamente. O surgimento de um novo pico perto da região 743 cm⁻¹ pode ser atribuído a vibração de estiramento Ti-O-Ti (LIU et al., 2010), enquanto as vibrações em 770 cm⁻¹ e 1357 cm⁻¹ estão relacionadas com o estiramento da ligação Ti-O (MADAENI; ZINADINI; VATANPOUR, 2011). Os picos alargados entre 2900–3500 cm⁻¹ demonstram as vibrações de estiramento dos grupos Ti-OH, confirmando a presença de grupos hidrofílicos (-OH) na superfície das membranas modificadas com TiO₂ (MADAENI; ZINADINI; VATANPOUR, 2011).

Os resultados obtidos a partir da análise do FTIR reforçam a eficácia da metodologia de modificação proposta e reafirmam os resultados obtidos pelas análises de MEV e ângulo de contato.

4.3.3. Avaliação do Desempenho das Membranas

Ao realizar-se os testes de filtração, percebe-se que o fluxo inicial de água para membranas puras (UF_P e UF_{P-CF}) e modificadas (UF_M e UF_{M-CF}) apresentaram valores próximos, mas foram maiores para as membranas modificadas. Em relação à filtração do corante RP5, o fluxo de permeado nas membranas modificadas foi maior que os valores apresentados pelas membranas puras e todas as membranas avaliadas obtiveram alta recuperação do fluxo final de água. A Figura 47 apresenta o perfil de fluxo das membranas puras e modificadas utilizadas para tratar a solução de corante com e sem o processo prévio de CF.

Figura 47: Perfil dos fluxos de permeado para membranas puras e modificadas.



Fonte: Autora (2019).

De modo a avaliar melhor os dados obtidos durante as filtrações, os resultados mais significativos estão sumarizados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros analisados durante experimentos de filtração.

Parâmetros	UF _P	UF _P -CF	UF _M	UF _M -CF
Permeabilidade (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	935,67 ± 11,70		1366,50 ± 16,33	
J ₀ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	658,99 ± 2,41	649,97 ± 5,66	1004,38 ± 6,26	997,36 ± 4,05
J ₁ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	335,26 ± 4,16	252,71 ± 5,81	647,77 ± 6,23	514,85 ± 2,68
J ₂ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	398,83 ± 2,18	432,09 ± 1,30	716,70 ± 2,63	725,43 ± 1,32
Remoção de Cor de Aparente (%)	10,01	85,32	14,17	100,00
Remoção de Concentração do Corante (%)	9,60	84,96	13,25	100,00

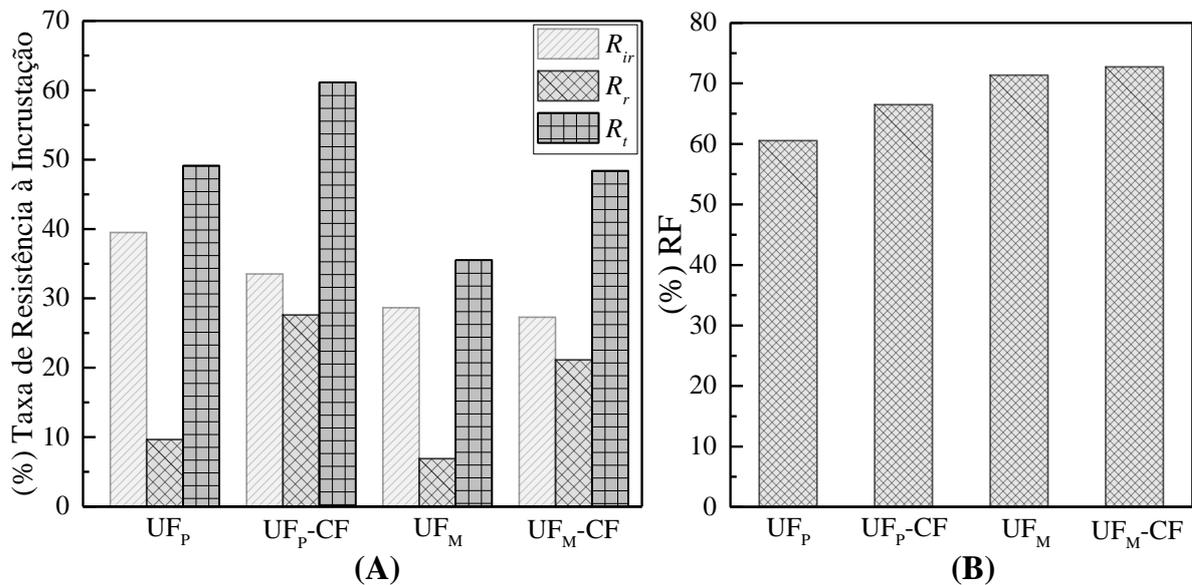
Como mostrado, a permeabilidade à água aumentou por um fator aproximado de 46% após modificação da membrana. Este resultado está de acordo com a análise de ângulo de contato, uma vez que o TiO₂ melhorou a hidrofiliabilidade da membrana e, conseqüentemente, contribuiu para o aumento da permeabilidade à água, o que também é observado em estudos semelhantes já realizados (BAE; TAK, 2005b; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; RAHIMPOUR et al., 2008).

Claramente, a modificação da membrana também teve efeito positivo nos fluxos do permeado, aumentando seus valores em todas as etapas. Por exemplo, após o processo de CF, o fluxo de RP5 diminuiu tanto para membrana pura (de 335,26 para 252,71 L.h⁻¹.m⁻²), quanto para as membranas modificadas (de 647,77 para 514,85 L.h⁻¹.m⁻²), quando comparado ao seu fluxo sem o processo de CF. Isto provavelmente ocorreu, devido à aglomeração das partículas de RP5 após a CF e que durante os testes de filtração podem ter se acumulado nos poros da membrana, causando uma diminuição mais expressiva dos fluxos. Os resultados obtidos pela filtração direta do corante (sem o prévio tratamento de CF) nas membranas foram insatisfatórios, pois as remoções de cor aparente e concentração de corante foram de 10,01 e 9,60% na membrana pura e na membrana modificada foram de 14,17 e 13,25%, respectivamente. No entanto, após o processo de CF os parâmetros de remoção foram maximizados, na membrana UF_P-CF as remoções para cor aparente e concentração de corante foram de 85,32 e 84,96%, respectivamente. Já para a membrana modificada, a remoção subiu e alcançou 100,00% para os dois parâmetros avaliados.

Em vista do exposto, visando aumentar a eficiência global do processo e alcançar uma remoção total do corante é necessário combinar a CF com a filtração em membrana modificada. O primeiro processo foi o mais benéfico para melhorar a remoção de RP5 e o segundo para melhorar os fluxos de permeado. Segundo Liang et al. (2014), sob diferentes condições, a combinação desses dois processos funciona de forma sinérgica, superando as limitações de ambos os processos quando aplicados separadamente.

Para finalizar a avaliação do desempenho das membranas, o estudo sobre resistência à incrustação e recuperação do fluxo de água para cada membrana pode ser visualizado na Figura 48.

Figura 48: Monitoramento da resistência à incrustação (A) e taxa de recuperação de fluxo (B) durante as filtrações para cada membrana testada.



Fonte: Autora (2019).

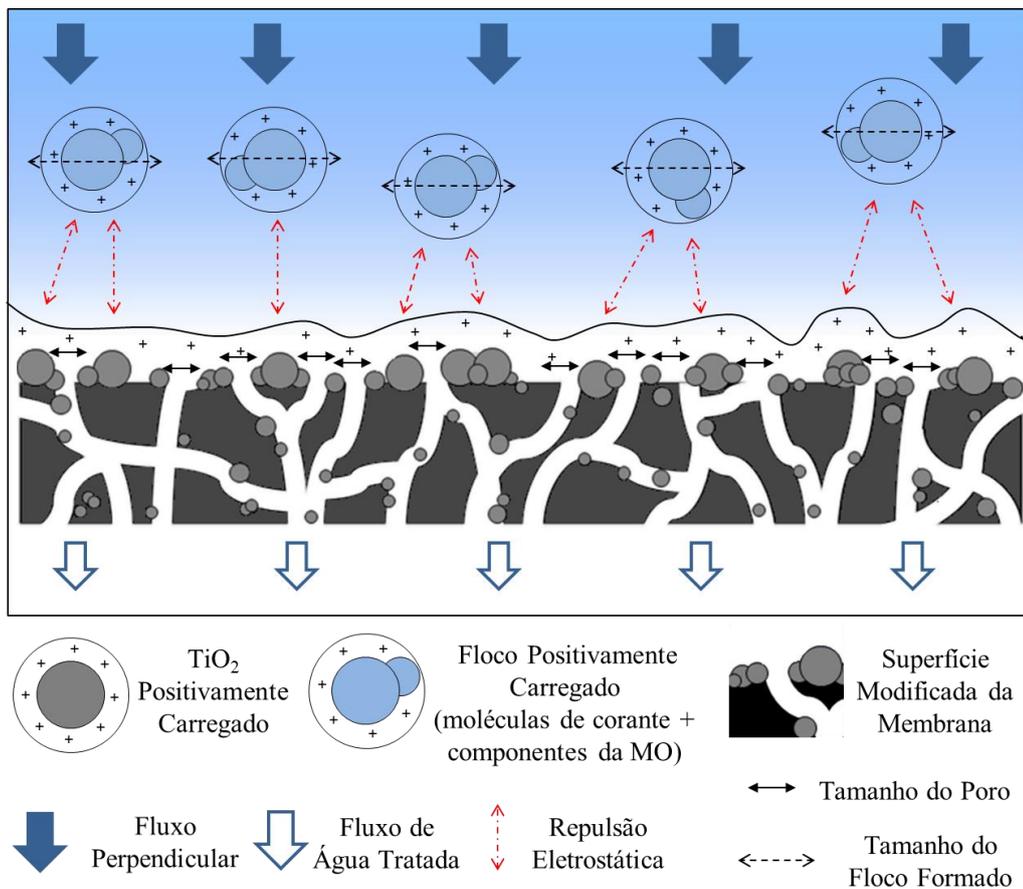
As membranas puras (UF_P e UF_P-CF) apresentaram maior incrustação irreversível e, conseqüentemente, menor recuperação de fluxo, enquanto as membranas modificadas (UF_M e UF_M-CF) apresentaram R_{ir} em torno de 28% e RF próximo de 72%. Em todos os casos, a resistência total à incrustação aumentou após o processo de CF devido a um aumento na resistência à incrustação reversível. Segundo Bergamasco et al. (2011), quando a UF é combinada com o processo de CF, as partículas finas de matéria orgânica podem formar agregados, os quais são peneirados pelo processo de filtração e diminuem o fenômeno de polarização de concentração, considerado reversível e capaz de ser removido durante a etapa

de limpeza hidráulica. A mesma suposição pode ser aplicada aos corantes, pois quando a solução de corante é filtrada através da membrana, processos como adsorção, entupimento e formação de torta podem levar a incrustações irreversíveis. Porém, após o tratamento prévio com CF, o corante forma agregados maiores que podem ser facilmente removidos pela limpeza hidráulica. A modificação proposta obteve excelentes resultados, uma vez que, além de aumentar os fluxos de permeado em relação às membranas não modificadas, obteve resultados mais eficientes em termos de resistência à incrustação e recuperação de fluxo.

4.3.4. Mecanismo de Interação

De acordo com os principais resultados desta etapa, a Figura 49 ilustra os possíveis mecanismos envolvidos durante o processo de filtração após o corante ter sido tratado pelo processo de CF com o extrato de MO.

Figura 49: Interações propostas entre a superfície da membrana modificada e o corante RP5 após CF.



Fonte: Autora (2019).

Os processos de exclusão por tamanho de partículas (mais importante) e repulsão eletrostática foram os responsáveis pelos expressivos resultados obtidos. Após a CF, as partículas presentes na solução do corante coagularam, originando flocos com maiores tamanhos do que os poros da membrana, contribuindo para a retenção efetiva observada. O fenômeno de repulsão eletrostática possivelmente também esteve presente devido aos resultados do potencial Zeta do corante coagulado e das nanopartículas de TiO_2 usadas na modificação da membrana. Ademais, após a CF, o corante mostrou uma carga ligeiramente positiva de $1,09 \pm 0,18$ mV com pH em torno de 5. De acordo com o valor de potencial zeta para a solução de TiO_2 no mesmo pH, as partículas estavam carregadas positivamente ($16,99 \pm 0,21$ mV). Portanto, pode se deduzir que as nanopartículas de TiO_2 depositadas durante a modificação repelem o corante coagulado com carga positiva, evitando o entupimento dos poros da membrana e aumentando o fluxo de permeado, como observado no desempenho da membrana modificada.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões de cada etapa do trabalho desenvolvido, as sugestões para trabalhos futuros e os trabalhos mais relevantes já publicados.

5.1. Conclusões para as Modificações I e II

As membranas de microfiltração comercial foram modificadas com sucesso pela aplicação em conjunto das soluções de ácido sulfúrico, de biopolímero de *Moringa* e de óxido de grafeno depositados na membrana pelo método de filtração assistida por pressão. A modificação proposta melhorou a eficiência de remoção do corante azul de metileno, atingindo taxas maiores que 95%. As membranas modificadas apresentaram melhor desempenho quando comparadas à membrana pura.

Em uma segunda etapa desta mesma modificação, membranas de ultrafiltração foram modificadas pela mesma metodologia com pequenas alterações. Apesar de bons resultados, estas membranas apresentaram menor performance em relação à remoção de contaminantes, quando comparadas as membranas da etapa anterior. A membrana de ultrafiltração com maior destaque alcançou remoção de amarelo tartrazina de 70,61% e de Di de 55,98%. A partir da mesma, fez-se uma variação da metodologia, alterando-se a etapa de sulfonação, que passou a ser por imersão. Estas novas membranas removeram melhor o contaminante Di (70,85%) do que o amarelo tartrazina (43,21%), em virtude das características da membrana e dos contaminantes. Semelhantemente as membranas de microfiltração, as membranas de ultrafiltração apresentaram boas propriedades anti-incrustantes e altas taxas de recuperação de fluxo. Tais membranas foram caracterizadas pelas técnicas de MEV, FTIR e ângulo de contato, que comprovaram a eficácia das modificações realizadas.

Sendo assim, a Modificação I desenvolvida nas duas etapas descritas ainda podem ser aprimoradas. Investigações adicionais precisam ser realizadas com intuito de se melhorar o fluxo e aumentar a remoção dos contaminantes. Além disso, os processos propostos podem ser aplicados para tratar efluentes têxteis reais.

Na segunda modificação, propôs-se a combinação dos processos de coagulação/floculação utilizando-se o extrato proteico de *Moringa*, como coagulante natural, seguido por filtração em membrana de ultrafiltração modificada com dióxido de titânio para o tratamento da solução aquosa do corante reativo preto 5. O processo híbrido proposto

apresentou os melhores resultados, alcançando 100% de remoção da cor aparente e da concentração do corante, além de uma recuperação de fluxo superior a 72%. Portanto, percebeu-se que o processo combinado é uma proposta válida e aplicável ao tratamento de soluções contendo corantes têxteis pela demonstração de resultados promissores nas condições avaliadas. Logo, o processo estudado possui potencial para ser aplicado em estações reais de tratamento de efluentes para remoção de corantes têxteis, tendo em vista um estudo prévio da ampliação de escala.

Por fim, conclui-se que a remoção de corantes e herbicidas em soluções aquosas ainda é um grande desafio, mas os processos de separação por membranas modificadas podem contribuir para reduzir os efeitos causados por seu descarte inadequado, diminuindo os impactos sociais, econômicos e ambientais negativos que são gerados na sociedade.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Baseando-se em todo o trabalho desenvolvido, são sugeridas as seguintes ideias para trabalhos futuros:

- Produzir um polímero a partir do óleo da semente da MO e, em sequência, aplicá-lo em membranas de microfiltração comerciais ou mesmo na síntese de membranas.
- Utilizar o OG e o TiO₂ em conjunto para modificar membranas de microfiltração comerciais ou mesmo na síntese de novas membranas.
- Reproduzir e aprimorar a modificação II em membranas de MF para deixar o o processo mais competitivo em termos financeiros.
- Aprofundar o estudo da utilização do extrato com as proteínas da MO, visando melhorar o fluxo e a remoção de contaminantes.

5.3. Artigos em Publicados em Periódicos

- BELUCI, N. DE C. L. et al. Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO₂-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye. **Science of The Total Environment**, 22 jan. 2019
- BELUCI, N. DE C. L. et al. Biopolymer extracted from Moringa oleifera Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces. **Environmental Technology**, 21 mar. 2019.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3DPRINT, 2019. Disponível em: <<https://3dprint.nih.gov/discover/diuron>>. Acessado em 01/03/2019.

ABDEL-KARIM, A. et al. High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. August 2017, p. 789–799, 2018.

ACS, 2019. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/m/methylene-blue.html>>. Acessado em 01/03/2019.

AHMAD, A. L. et al. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 246–267, 2013.

ALADEKOMO, J. B.; BRAGG, R. H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles. **Carbon**, 1990.

AN, A. K. et al. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. **Water Research**, v. 103, p. 362–371, 2016.

ANSELME, N.; NARASIAH, K. S. Quality of Water Treated By Coagulation. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781–791, 1998.

APHA, 2012. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, D.C., USA.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Moringa oleifera Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of AgI in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 9, p. 1727–1732, 2010a.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198–2203, nov. 2010b.

ARNAL, J. M. et al. Ultrafiltration as an alternative membrane technology to obtain safe drinking water from surface water: 10 years of experience on the scope of the AQUAPOT project. **Desalination**, v. 248, n. 1–3, p. 34–41, 2009.

ASPLAND, J. R. Reactive dyes and their application. **Textile Chemist and Colorist**, v. 24, n. May, p. 31–36, 1992.

AYYARU, S.; AHN, Y. H. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 525, n. November 2016, p. 210–219, 2017.

AYYAVOO, J. et al. Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 190–201, 2016.

BAE, T. H.; KIM, I. C.; TAK, T. M. Preparation and characterization of fouling-resistant TiO₂ self-assembled nanocomposite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 275, n. 1–2, p. 1–5, 2006.

BAE, T. H.; TAK, T. M. Preparation of TiO₂ self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system. **Journal of Membrane Science**, v. 266, n. 1–2, p. 1–5, 2005a.

BAE, T. H.; TAK, T. M. Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 249, n. 1–2, p. 1–8, 2005b.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition. John Wiley & Sons, 2004.

BAPTISTA, A. T. A. et al. Coagulation-flocculation process with ultrafiltered saline extract of moringa oleifera for the treatment of surface water. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 166–173, 2015.

BAPTISTA, A. T. A. et al. Protein fractionation of seeds of Moringa oleifera lam and its application in superficial water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 114–124, 2017.

BAUGHMAN, G. L.; BANERJEE, S.; PERENICH, T. A. Dye solubility. In: PETERS, A. T.; FREEMAN, H. S. (Eds.). **Physico-Chemical Principles of Color Chemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. p. 145–195.

BELFER, S. et al. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. **Journal of Membrane Science**, v. 172, n. 1–2, p. 113–124, 2000.

BERGAMASCO, R. et al. Performance of a coagulation-ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 483–489, 2011.

BET-MOUSHOUL, E. et al. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 29–46, 2016.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 1–2, p. 120–126, 2007.

BICHI, M. H.; PH, D. A Review of the Applications of Moringa oleifera Seeds Extract in Water Treatment. **Civil and Environmental Research**, v. 3, n. 8, p. 1–11, 2013.

BLOCK, M.; KITCHENER, J. A. Polarization Phenomena in Commercial Ion-Exchange Membranes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 113, n. 9, p. 947, 1966.

BOEIRA, R. C.; SOUZA, M. D. Sorção de Diuron em Solos com Diferentes Texturas. **Embrapa Meio Ambiente**, p. 5, 2004.

BOLONG, N. et al. Development and characterization of novel charged surface modification macromolecule to polyethersulfone hollow fiber membrane with polyvinylpyrrolidone and water. **Journal of Membrane Science**, v. 331, n. 1–2, p. 40–49, 2009.

BONGIOVANI, M. C. et al. Improvement of the coagulation/flocculation process using a combination of *Moringa oleifera* Lam with anionic polymer in water treatment. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 17, p. 2227–2236, 2014.

BORIBUTH, S.; CHANACHAI, A.; JIRARATANANON, R. Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 342, n. 1–2, p. 97–104, 2009.

BORICHA, A. G.; MURTHY, Z. V. P. Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 3, p. 282–289, 2009.

CHAKRABORTY, S. et al. Separation and fractionation of dye solution by nanofiltration. **Separation Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 219–235, 2003.

CHONG, J. Y. et al. Dynamic microstructure of graphene oxide membranes and the permeation flux. **Journal of Membrane Science**, v. 549, n. November 2017, p. 385–392, 2018.

DAL-CIN, M. M. et al. Membrane performance with a pulp mill effluent: Relative contributions of fouling mechanisms. **Journal of Membrane Science**, v. 120, n. 2, p. 273–285, 1996.

DEIMEDE, V. et al. Miscibility behavior of polybenzimidazole/sulfonated polysulfone blends for use in fuel cell applications. **Macromolecules**, v. 33, n. 20, p. 7609–7617, 2000.

FAGBOHUN, A. et al. Instrumental and chemical characterization of *Moringa oleifera* Lam root starch as an industrial biomaterial. **Research in Pharmaceutical Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 7–12, 2014.

FERRER, A.; CABRAL, R. Toxic epidemics caused by alimentary exposure to pesticides: A review. **Food Additives and Contaminants**, 1991.

GARCIA-IVARS, J. et al. Surface photomodification of flat-sheet PES membranes with improved antifouling properties by varying UV irradiation time and additive solution pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 231–242, 2016.

GASSENSCHMIDT, U. et al. Isolation and characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1243, n. 3, p. 477–481, abr. 1995.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, set. 2004.

GOH, K. et al. Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 244–253, 2015.

GONÇALVES JUNIOR, A. C. et al. Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 94–99, jan. 2013.

GOPAL, R. et al. Surface modification and application of functionalized polymer nanofibers. **Topics in Applied Physics**, v. 109, p. 72–91, 2007.

GUAN, R. et al. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1554–1560, 2005.

GUPTA, P.; NAYAK, K. K. Characteristics of protein-based biopolymer and its application. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 3, p. 485–498, mar. 2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro, E-papers, 180 p, 2006.

HAMID, N. A. A. et al. Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 85–92, 2011.

HAMZA, A. et al. Sulphonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-polyethersulphone composite membranes. Effects of composition of solvent system, used for preparing casting solution, on membrane-surface structure and reverse-osmosis performance. **Journal of Membrane Science**, v. 129, n. 1, p. 55–64, 1997.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140–1149, 17 mar. 2010.

HEGAB, H. M.; ZOU, L. Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 95–106, 2015.

HERNÁNDEZ-AGUIRRE, O. A. et al. Surface Modification of Polypropylene Membrane Using Biopolymers with Potential Applications for Metal Ion Removal. **Journal of Chemistry**, v. 2016, p. 1–11, 2016.

HU, M.; MI, B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 8, p. 3715–3723, 2013.

HUANG, J. et al. An infrared spectroscopy study of PES PVP blend and PES-g-PVP copolymer. **Polymer Testing**, v. 59, p. 212–219, maio 2017.

HUNG, W. S. et al. Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 9, p. 2983–2990, 2014.

IGBINIGUN, E. et al. Graphene oxide functionalized polyethersulfone membrane to reduce

organic fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 518–526, 2016.

INOUE, M. H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 5, p. 631–638, 12 dez. 2008.

JAHN, S. A. A. Using Moringa Seeds as Coagulants in Developing Countries. **Journal - American Water Works Association**, v. 80, n. 6, p. 43–50, jun. 1988.

JEONG, H.-K. et al. Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 4, p. 1362–1366, jan. 2008.

JOHRA, F. T.; LEE, J.-W.; JUNG, W.-G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2883–2887, set. 2014.

JOSHI, R. K. et al. Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes. **Science**, v. 343, n. 6172, p. 752–754, 14 fev. 2014.

JUNIOR, O. M. C.; BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, N. C. Study on coagulation and flocculation for treating effluents of textile industry. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, n. 1, p. 83–88, 2013.

KAESELEV, B.; PIERACCI, J.; BELFORT, G. Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes: Comparison of poly(ether sulfone) and poly(sulfone). **Journal of Membrane Science**, v. 194, n. 2, p. 245–261, 2001.

KASHYAP, S.; MISHRA, S.; BEHERA, S. K. Aqueous Colloidal Stability of Graphene Oxide and Chemically Converted Graphene. **Journal of Nanoparticles**, v. 2014, n. March 2015, p. 1–6, 2014.

KATAYON, S. et al. Effect of natural coagulant application on microfiltration performance in treatment of secondary oxidation pond effluent. **Desalination**, v. 204, n. 1–3, p. 204–212, fev. 2007.

KHULBE, K. C.; FENG, C.; MATSUURA, T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 2, p. 855–895, 2010.

KIBECHU, R. W. et al. Effect of incorporating graphene oxide and surface imprinting on polysulfone membranes on flux, hydrophilicity and rejection of salt and polycyclic aromatic hydrocarbons from water. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 100, p. 126–134, 2017.

KIM, J. et al. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic ultrafiltration system treating natural waters. **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1–2, p. 165–172, 2008.

KINOSHITA, H. et al. Tribological properties of monolayer graphene oxide sheets as water-based lubricant additives. **Carbon**, v. 66, p. 720–723, jan. 2014.

KIRK-OTHMER. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Wiley, 2000.

KOCHKODAN, V. et al. Adhesion of microorganisms to polymer membranes: a

photobactericidal effect of surface treatment with TiO₂. **Desalination**, v. 220, n. 1–3, p. 380–385, 2008.

KOCHKODAN, V.; HILAL, N. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. **Desalination**, v. 356, p. 187–207, jan. 2015.

KOCHKODAN, V. M. et al. Effect of the surface modification of polymer membranes on their microbiological fouling. **Colloid Journal**, v. 68, n. 3, p. 267–273, 2006.

MOGHIMIFAR, V.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Surface modification of polyethersulfone ultra filtration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 69–80, 2014.

MOHAMMADI, M. R. et al. Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO₂ powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 15–23, 2006.

MU, L. J.; ZHAO, W. Z. Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranes via a thermal-induced surface crosslinking approach. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 16, p. 7273–7278, 2009.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.

NA, L.; ZHONGZHOU, L.; SHUGUANG, X. Dynamically formed poly (vinyl alcohol) ultrafiltration membranes with good anti-fouling characteristics. **Journal of Membrane Science**, v. 169, n. 1, p. 17–28, 2000.

NADY, N. et al. Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 1–9, 2011.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 703–710, 1995.

NDABIGENGESERE, A.; SUBBA NARASIAH, K. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781–791, 1998.

NOEL JACOB, K. et al. Sulfonated polyethersulfone-based membranes for metal ion removal via a hybrid process. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 1, p. 114–122, 2014.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. **Membrane Technology: in the Chemical Industry**. Wiley-VCH, 2001.

OKUDA, T. et al. Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 405–410, 2001.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Micro Estrutural**. 2 Ed. São Paulo: Hemus, 2004, 190 p.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo

dyes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, 2007.

PEYDAYESH, M.; MOHAMMADI, T.; BAKHTIARI, O. Effective treatment of dye wastewater via positively charged TETA-MWCNT/PES hybrid nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 194, n. September 2017, p. 488–502, 2018.

PIERACCI, J.; CRIVELLO, J. V.; BELFORT, G. Photochemical modification of 10kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling. **Journal of Membrane Science**, v. 156, n. 2, p. 223–240, 1999.

PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview. In: **Membrane Formation and Modification**. v.1, p.744, 1999.

PRASHANTHA, K.; PARK, S. G. Nanosized TiO₂-filled sulfonated polyethersulfone proton conducting membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 5, p. 1875–1878, 2005.

PRATA, F. et al. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 1, p. 217–223, mar. 2014.

QIU, W. Z. et al. Co-deposition of catechol/polyethyleneimine on porous membranes for efficient decolorization of dye water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 27, p. 14438–14444, 2015.

RAHAMAN, M. S. A. . C. et al. Capturing carbon dioxide from air using a fixed carrier facilitated transport membrane. **RSC Advances**, v. 2, n. 24, p. 9165–9172, 2012.

RAHIMPOUR, A. et al. Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 313, n. 1–2, p. 158–169, 2008.

RAHIMPOUR, A. et al. The influence of sulfonated polyethersulfone (SPES) on surface nano-morphology and performance of polyethersulfone (PES) membrane. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 6, p. 1825–1831, 2010.

RANA, D.; MATSUURA, T. Surface modifications for antifouling membranes. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 4, p. 2448–2471, 2010.

RAZMJOU, A. et al. Superhydrophobic modification of TiO₂ nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 415–416, p. 850–863, 2012.

RAZMJOU, A. et al. Titania nanocomposite polyethersulfone ultrafiltration membranes fabricated using a low temperature hydrothermal coating process. **Journal of Membrane Science**, v. 380, n. 1–2, p. 98–113, 2011.

RAZMJOU, A.; MANSOURI, J.; CHEN, V. The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 73–84, 2011.

SADEGHI, I. et al. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 430, p. 24–36, 2013.

SAFFAR, A. et al. Hydrophilic modification of polypropylene microporous membranes by grafting TiO₂ nanoparticles with acrylic acid groups on the surface. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 23, p. 6069–6075, 2014.

SAINI, R. K.; SIVANESAN, I.; KEUM, Y.-S. Phytochemicals of Moringa oleifera: a review of their nutritional, therapeutic and industrial significance. **3 Biotech**, v. 6, n. 2, p. 203, 22 dez. 2016.

SANTOS, T. R. T. et al. Development of α - and γ -Fe₂O₃ decorated graphene oxides for glyphosate removal from water. **Environmental Technology**, v. 40, n. 9, p. 1118–1137, 16 abr. 2019.

SAWAFTA, R.; SHAHWAN, T. A comparative study of the removal of methylene blue by iron nanoparticles from water and water-ethanol solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 274–281, 2018.

SCHENEIDER, R.; TSUTIYA, M.T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 234 p.

SEIDEL, A.; ELIMELECH, M. Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: Implications for fouling control. **Journal of Membrane Science**, v. 203, n. 1–2, p. 245–255, 2002.

SENTHILKUMAAR, S. et al. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005.

SEONG-HOON YOON. **Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications**. CRC Press, p. 452, 2015.

SHALABY, A. et al. Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 47, n. 1, p. 291–295, 2015.

SHARRENBROCH, L.; TOUGH, A.; MATTHEWS, K. H. Characterisation of illicit ecstasy and diazepam tablets by colorant identification. **Analytical Methods**, v. 10, n. 17, p. 2048–2055, 2018.

SHEATH, P.; MAJUMDER, M. Flux accentuation and improved rejection in graphene-based filtration membranes produced by capillary-force-assisted self-assembly. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2060, p. 20150028, 2016.

SHENG, J.; XIE, Y.; ZHOU, Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 4, p. 422–424, 2009.

SHIH, C. J. et al. Understanding the pH-dependent behavior of graphene oxide aqueous solutions: A comparative experimental and molecular dynamics simulation study. **Langmuir**,

v. 28, n. 1, p. 235–241, 2012.

SONG, J. J. et al. Ultrathin graphene oxide membranes for the removal of humic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 144, n. October 2016, p. 162–167, 2015a.

SONG, S. et al. Removal and recycling of ppm levels of methylene blue from an aqueous solution with graphene oxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 35, p. 27922–27932, 2015b.

SOTTO, A et al. Nanofiltration membranes enhanced with TiO₂ nanoparticles: A comprehensive study. **Desalination and Water Treatment**, v. 34, n. 1–3, p. 179–183, 2011.

STADE, S. et al. Compaction and its effect on retention of ultrafiltration membranes at different temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 151, p. 211–217, 2015.

STADE, S. et al. Reversible and irreversible compaction of ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 127–134, 2013.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. An introduction to membrane science and technology. **Journal of proteome research**, v. 10, 2006.

SYAFEI, A. D.; LIN, C.-F. F.; WU, C.-H. H. Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 323, n. 1, p. 112–119, 2008.

TOH, Y. C. et al. Decolourisation of azo dyes by white-rot fungi (WRF) isolated in Singapore. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, n. 5, p. 569–575, out. 2003.

TRIPATHI, A.; GUPTA, R.; SARAF, S. A. PLGA nanoparticles of anti tubercular drug: Drug loading and release studies of a water in-soluble drug. **International Journal of PharmTech Research**, v. 2, n. 3, p. 2116–2123, 2010.

TYLKOWSKI, B.; TSIBRANSKA, I. Overview of main techniques used for membrane characterization. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 50, n. 1, p. 3–12, 2015.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217–2262, 2006.

UNNIKRISHNAN, L. et al. Polyethersulfone membranes: The effect of sulfonation on the properties. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 14, p. 1419–1427, 2010.

UPADHYAY, R. K.; SOIN, N.; ROY, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. **RSC Adv.**, v. 4, n. 8, p. 3823–3851, 2014.

VAN DER BRUGGEN, B. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 1, p. 630–642, 2009.

VU, H. C. et al. Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in

pH control. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 220–229, jan. 2017.

WANG, L. et al. Layer-by-layer self-assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p. 123–131, 2016.

WANG, N. et al. Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 318–329, 2012.

WANG, X.; LIU, T. Fabrication and characterization of ultrathin graphene oxide/poly(Vinyl Alcohol) composite films via Layer-by-Layer assembly. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 50, n. 6, p. 1098–1107, 2011.

XIA, S. et al. Ultrathin graphene oxide nanosheet membranes with various d-spacing assembled using the pressure-assisted filtration method for removing natural organic matter. **Desalination**, v. 371, p. 78–87, 2015.

YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 391–402, 2016.

YANG, L.; HSIAO, W. W.; CHEN, P. Chitosan-cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoadsorption. **Journal of Membrane Science**, v. 197, n. 1–2, p. 185–197, 2002.

YANG, Y. et al. Enhancing graphene reinforcing potential in composites by hydrogen passivation induced dispersion. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 2086, 27 dez. 2013.

YU, L. et al. Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 452–462, 2013.

ZHANG, G. et al. Self-assembly of polyelectrolyte multilayer pervaporation membranes by a dynamic layer-by-layer technique on a hydrolyzed polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 292, n. 1–2, p. 1–8, 2007.

ZHANG, J. et al. Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 9, p. 3101, 2013.

ZHANG, S. et al. Thin film interfacial cross-linking approach to fabricate a chitosan rejecting layer over poly(ether sulfone) support for heavy metal removal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 1, p. 472–479, 2015.

ZHANG, X. et al. Modification of microfiltration membranes by alkoxysilane polycondensation induced quaternary ammonium compounds grafting for biofouling mitigation. **Journal of Membrane Science**, v. 546, n. 1–2, p. 152–159, 2017.

ZHAO, C. et al. Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods.

Progress in Materials Science, v. 58, n. 1, p. 76–150, 2013.

ZULARISAM, A. W.; ISMAIL, A. F.; SALIM, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 211–231, 2006.