

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ISABELA SIMÕES DORNELAS

Efeitos do uso de aditivos na fabricação de membranas para tratamento de água e
efluentes

São Paulo
2021

ISABELA SIMÕES DORNELAS

Efeitos do uso de aditivos na fabricação de membranas para tratamento de água e
efluentes

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Mierzwa

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dornelas, Isabela Simões

Efeitos do uso de aditivos na fabricação de membranas para tratamento de água e efluentes / I. S. Dornelas -- São Paulo, 2021.

55 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Tecnologia de separação de membranas 2.Modificação de membranas 3.Polietersulfona 4.Nanopartículas de argila 5.Tratamento de água e efluentes I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t

RESUMO

Nesse trabalho, são discutidos os princípios e aplicações da tecnologia de separação de membranas no tratamento de água e efluentes. São apresentados métodos para caracterizar a estrutura e as propriedades das membranas, como fluxo, permeabilidade, porosidade, ângulo de contato, massa molecular de corte e microscopias, e para avaliar a qualidade da água tratada e a eficiência do processo, como medições de cor, turbidez, UV-Vis, DQO e ensaios de permeabilidade. O comprometimento do desempenho da membrana devido a depósitos também é abordado, junto com formas de diminuir esse fenômeno, principalmente com a modificação de membranas.

O trabalho experimental consistiu na realização de ensaios de permeabilidade em membranas de polietersulfona (PES) com diferentes adições de polianilina (PANI) e nanopartículas de argila (CN – *Clay nanoparticles*), fabricadas pelo método de inversão de fases. As membranas modificadas foram submetidas a ensaios de permeabilidade, com o objetivo de avaliar o desempenho de cada uma, através da medição de parâmetros de qualidade como pH, cor, turbidez, condutividade, absorbância de radiação UV (254 nm) e DQO.

A membrana com 40% de aditivo (razão 1:2 de PANI:CN) apresentou o melhor desempenho na diminuição de cor e turbidez, com remoção de 65,4% e 99,0%, respectivamente. A membrana com 30% de aditivo (razão 1:2 de PANI:CN) foi a única que apresentou diminuição da absorbância de radiação UV-254 nm menor que a amostra controle com 100% PES. A membrana controle foi a que resultou em maior remoção de DQO, com 91,4%, e a com 30% de aditivo (razão 1:2 de PANI:CN) foi a menos eficiente. A membrana com 30% de aditivo (razão 1:2 de PANI:CN) foi a mais permeável, mas todas apresentaram diminuição da permeabilidade com o tempo de ensaio.

ABSTRACT

In this paper, the principles and applications of membrane separation technology for water and wastewater treatment are discussed. Methods to characterize membranes' structure and properties, such as flux, permeability, porosity, contact angle, molecular weight cut-off and microscopy, and to evaluate the quality of treated water and efficiency of the process, such as color, turbidity, UV-Vis, COD measurements and permeability tests, are presented. The impairment of membrane performance due to deposits is also addressed, along with ways to decrease this phenomenon, primarily through membrane modification using organic and inorganic additives.

The experimental research consisted in performing permeability tests on polyethersulfone (PES) membranes with different additions of polyaniline (PANI) and clay nanoparticles (CN), manufactured by the phase inversion method. The modified membranes were subjected to permeability tests, in order to evaluate the performance of each one, by measuring quality parameters such as pH, color, turbidity, electrical conductivity, UV (254 nm) absorbance and COD.

The membrane with 40% additive (1:2 ratio of PANI:CN) showed the best performance in removing color and turbidity, with 65.4% and 99.0% removal, respectively. The membrane with 30% additive (1:2 ratio of PANI:CN) was the only one that showed lower reduction of UV-254 nm absorbance than the control sample with 100% PES. The control membrane resulted in the highest removal of COD, with 91.4%, and the membrane with 30% additive (1:2 ratio of PANI:CN) was the least efficient. The membrane with 30% additive (1:2 ratio of PANI:CN) was the most permeable, but all of them showed a decrease in permeability with test time.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Configuração de fluxo perpendicular (dead-end) e paralela às membranas (cross-flow)	11
Figura 2 Mecanismos de transporte através de membranas densas e porosas	12
Figura 3 Capacidade de retenção de membranas de microfiltração	13
Figura 4 Capacidade de retenção de membranas de ultrafiltração	13
Figura 5 Capacidade de retenção de membranas de nanofiltração	14
Figura 6 Capacidade de retenção de membranas de osmose reversa	14
Figura 7 Fabricação de membranas por inversão de fases	16
Figura 8 Polarização por concentração	17
Figura 9 (a) Operação com fluxo tangencial. (b) Operação de contralavagem	19
Figura 10 Variação do fluxo através da membrana com a contralavagem.....	20
Figura 11 Esquema de um sistema de separação por membranas com configuração cross-flow	21
Figura 12 Medição do ângulo de contato (CA) em (a) superfície hidrofílica e em (b) superfície hidrofóbica	26
Figura 13 Modificação da superfície da membrana por (a) coating, e (b) grafting	30
Figura 14 Espalhamento de solução polimérica.....	36
Figura 15 Célula de teste utilizada nos ensaios	37
Figura 16 Sistema de separação por membranas utilizado nos ensaios.	37
Figura 17 pHmetro utilizado nas medições de pH.....	38
Figura 18 Fotocolorímetro utilizado nas medições de cor.	38
Figura 19 Turbidímetro utilizado nas medições de turbidez.	39
Figura 20 Condutivímetro utilizado nas medições de condutividade.....	39
Figura 21 Espectrofotômetro utilizado nas medições de UV-Vis 254nm.....	40
Figura 22 Bloco digestor utilizado para determinação de DQO.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Principais polímeros utilizados na fabricação de membranas	15
Tabela 2 Composição das membranas analisadas.....	35
Tabela 3 Medição e eficiência de remoção de cor	41
Tabela 4 Medição e eficiência de remoção de turbidez	42
Tabela 5 Medição UV-Vis (254 nm) e eficiência de remoção.....	43
Tabela 6 Absorbância após digestão	44
Tabela 7 Remoção de DQO	45
Tabela 8 Medições de pH e condutividade	46
Tabela 9 Vazão, fluxo e permeabilidade	47
Tabela 10 Médias de vazão, fluxo e permeabilidade por tempo de ensaio	48

SUMÁRIO

1	Introdução	9
2	Objetivo	10
3	Revisão bibliográfica	10
3.1	Tecnologia de separação por membranas para tratamento de água e efluentes	10
3.1.1	Tipos de membranas	11
3.1.2	Materiais utilizados na fabricação de membranas	14
3.1.3	Fabricação de membranas por inversão de fases	16
3.2	Fenômenos que influenciam o fluxo através da membrana	17
3.2.1	Polarização de concentração	17
3.2.2	Formação de depósitos (<i>fouling</i>)	18
3.2.3	Operações de limpeza.....	19
3.3	Caracterização de membranas: estrutura e propriedades	20
3.3.1	Fluxo, permeabilidade e resistência	20
3.3.2	Formação de depósitos	22
3.3.3	Porosidade	25
3.3.4	Ângulo de contato.....	26
3.3.5	Massa molecular de corte.....	27
3.3.6	Microscopias.....	27
3.4	Métodos para diminuir a formação de depósitos.....	28
3.5	Modificação de membranas	29
3.5.1	<i>Grafting</i>	29
3.5.2	<i>Coating</i>	29
3.5.3	Uso de aditivos na síntese da membrana.....	30
3.6	Qualidade da água	32
3.6.1	pH.....	32

3.6.2	Cor	33
3.6.3	Turbidez.....	33
3.6.4	Condutividade.....	33
3.6.5	Espectroscopia UV-Vis	34
3.6.6	Bactérias heterotróficas	34
3.6.7	<i>Escherichia coli</i>	34
3.6.8	DBO e DQO.....	34
3.6.9	Carbono orgânico total	35
4	Materiais e métodos	35
5	Resultados e discussão	41
5.1	Resultados da remoção de cor	41
5.2	Resultados da remoção de turbidez.....	42
5.3	Resultados UV-Vis 254 nm	43
5.4	Resultados da remoção de DQO	43
5.5	Medições de pH e condutividade	45
5.6	Resultados dos ensaios de permeabilidade.....	46
6	Conclusões e recomendações	49
7	Referências	51

1 Introdução

O crescimento urbano e industrial dos últimos anos no Brasil tem contribuído para a degradação dos mananciais que disponibilizam água para o abastecimento populacional. Como as estações de tratamento foram construídas na época em que a água a ser tratada possuía qualidade superior, os sistemas convencionais não são os mais adequados para remover os contaminantes presentes atualmente nos corpos hídricos. Por isso, especialistas recomendam a adoção da tecnologia de separação por membranas para a produção de água que atenda aos padrões de qualidade exigidos por lei.

Em comparação ao tratamento de água e efluentes convencional, as tecnologias de separação por membranas possuem algumas vantagens como: a qualidade da água tratada ser superior; é facilmente operada de forma contínua; o sistema ocupa menos espaço; utiliza menos produtos químicos; e a produção de lodo é menor (NAKATSUKA; NAKATE; MIYANO, 1996; WANG et al., 2017).

Em 2014, a Estação de Tratamento de Água do Alto da Boa Vista, do sistema Guarapiranga, no estado de São Paulo, aumentou sua capacidade de produção de água de 14 mil L/s para 15 mil L/s graças à implantação de um sistema de membranas de ultrafiltração. Em 2015, com um investimento de R\$ 42 milhões, a estação aumentou em mais 1000 L/s a sua capacidade de tratamento, beneficiando cerca de 400 mil pessoas (G1, 2014; MACEDO, 2015).

Apesar das vantagens que os sistemas de separação por membranas apresentam, o uso da tecnologia exige alguns cuidados, em especial aos aspectos pertinentes a concepção e condições de operação dos sistemas. Dentro dessa abordagem, é essencial uma avaliação criteriosa sobre as características da alimentação do sistema, a necessidade de pré-tratamento, o tipo e o material da membrana, as condições de operação, a qualidade desejada do permeado, a possibilidade de formação de depósitos, dentre outros fatores devem ser considerados para que o desempenho do tratamento seja satisfatório. Além disso, há muitos estudos com o objetivo de melhorar a eficiência do processo, como a modificação das membranas com aditivos.

2 Objetivo

Esse trabalho teve como objetivo estudar os principais aspectos relacionados à tecnologia de separação por membranas para tratamento de água e efluentes. O trabalho experimental visou determinar os efeitos do uso de polianilina e nanopartículas de argila como aditivos na síntese de membranas de polietersulfona, a partir da realização de ensaios de permeabilidade e qualidade da água, além de analisar a viabilidade da produção de água potável.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Tecnologia de separação por membranas para tratamento de água e efluentes

Segundo Wenten (2015), uma membrana pode ser descrita como uma fina camada de material que, quando uma força motriz é aplicada através dela, é capaz de separar espécies em função de suas propriedades físicas e químicas.

Enquanto os processos de filtração convencionais operam com o fluxo de alimentação perpendicular às membranas (*dead-end*), os processos de separação por membranas possuem a possibilidade de operação com fluxo de água paralelo (*cross-flow*), ou seja, nem todo o efluente a ser tratado passa através da membrana. O fluxo que atravessa a membrana é chamado de permeado e o que não atravessa é o concentrado (MIERZWA, 2002; MULDER, 1996). A Figura 1 a seguir ilustra as configurações de fluxo possíveis.

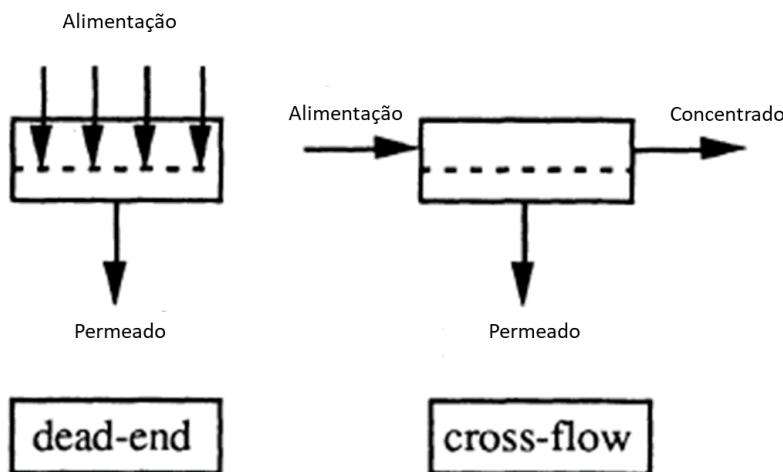


Figura 1 Configuração de fluxo perpendicular (dead-end) e paralelo às membranas (cross-flow) (Adaptado de MULDER, 1996).

3.1.1 Tipos de membranas

As técnicas de separação por membranas mais utilizadas nas indústrias para o tratamento de água e efluentes são: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Esses quatro processos possuem a mesma força motriz para o transporte através da membrana (gradiente de pressão), mas se diferem principalmente pelo tamanho dos poros e mecanismo de separação (ZIREHPOUR; RAHIMPOUR, 2016). As membranas podem ser porosas ou densas, sendo que nas porosas o mecanismo de separação predominante é o de exclusão por tamanho, ou seja, são específicos para a separação de contaminantes em suspensão, ou até moléculas orgânicas, cujo tamanho supera o diâmetro dos poros. No caso de membranas densas, o mecanismo de separação envolve fenômenos termodinâmicos baseados, principalmente, na atividade química da solução, possibilitando a separação de espécies dissolvidas. As membranas de micro e ultrafiltração se enquadram na categoria de membranas porosas e as de nanofiltração e osmose reversa na de membranas densas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; WANG et al., 2017). A Figura 2 ilustra o transporte através de membranas porosas e densas.

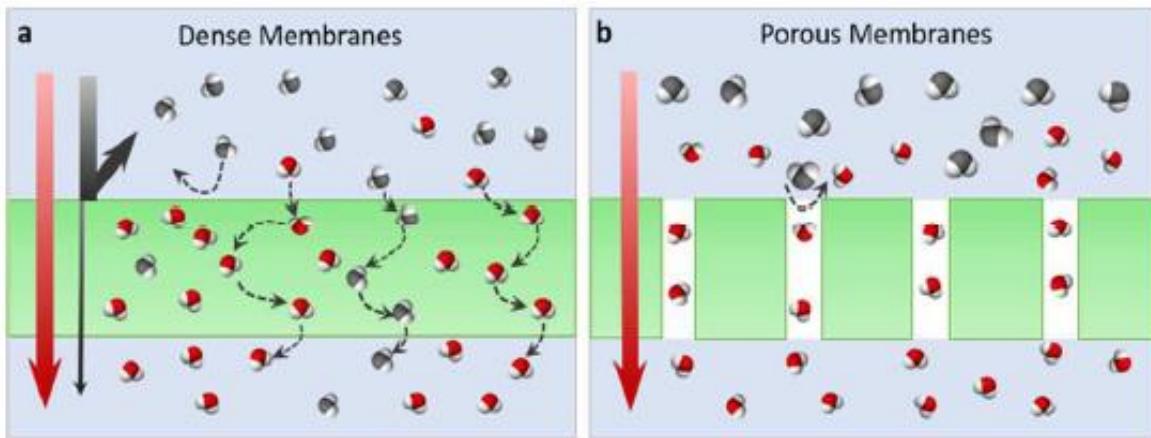


Figura 2 Mecanismos de transporte através de membranas densas (a) e porosas (b) (WANG et al., 2017).

Membranas com poros maiores possuem resistência hidrodinâmica baixa, o que permite que operem com pressão hidrostática menor (MULDER, 1996). Portanto, a pressão de operação das membranas aumenta conforme o tamanho de poro decresce. Além disso, quanto menor o diâmetro do poro, maior é a capacidade de retenção, porém menor é a tolerância do processo à presença de sólidos em suspensão, visto que, devido à carga excessiva, podem danificar a membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; WANG et al., 2017).

3.1.1.1 Microfiltração

As membranas de microfiltração (MF) possuem poros de diâmetro entre 10 e 0,05 μm (MULDER, 1996). Operam com pressão de 0,5 a 2 atm e são capazes de reter apenas partículas em suspensão e bactérias (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Dessa forma, são as membranas com maior tamanho de poro e menor pressão de operação. A Figura 3 apresenta uma ilustração da *Koch Separation Solutions* com os contaminantes que são retidos e os que permeiam através da membrana.

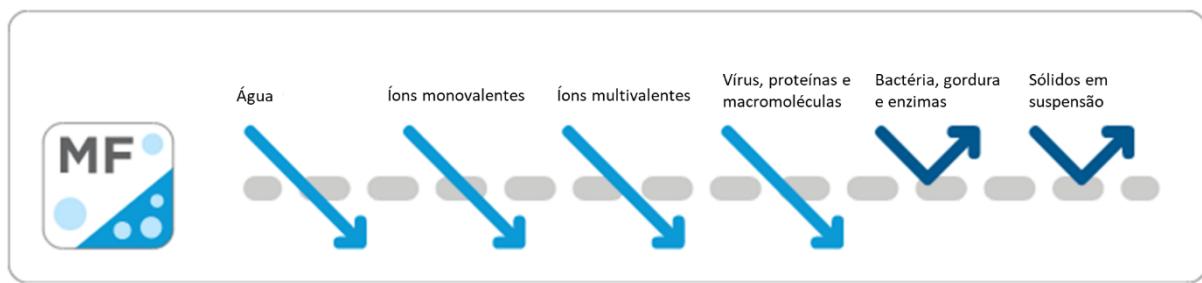


Figura 3 Capacidade de retenção de membranas de microfiltração (Adaptado de <https://www.kochseparation.com/technologies/membrane-filtration/>)

3.1.1.2 Ultrafiltração

As membranas de ultrafiltração (UF) são classificadas pela sua massa molecular de corte, que se refere à massa molar da menor espécie que apresentou rejeição maior que 90% (CHARCOSSET, 2011). A Figura 4 ilustra a capacidade de retenção de contaminantes desse tipo de membrana. Segundo a *Koch Separation Solutions*, além dos contaminantes retidos pela microfiltração, a ultrafiltração impede a passagem de vírus, proteínas e macromoléculas.

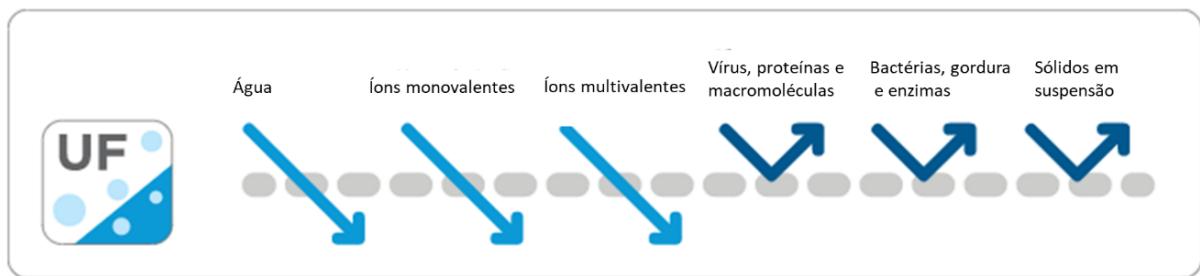


Figura 4 Capacidade de retenção de membranas de ultrafiltração (Adaptado de <https://www.kochseparation.com/technologies/membrane-filtration/>)

3.1.1.3 Nanofiltração

As membranas de nanofiltração (NF) são determinadas principalmente pela sua eficiência de retenção de íons multivalentes, permitindo a passagem de monovalentes (ARRIBAS et al., 2015). A fabricante de membranas *DuPont* lista os contaminantes que esse tipo consegue reter de forma eficaz: compostos orgânicos dissolvidos, endotoxinas, pirogênicos, inseticidas, pesticidas, herbicidas, antibióticos, nitratos, açúcares, emulsões de látex, íons metálicos e alguns sais solúveis. A Figura 5 mostra

o que é retido e o que permeia através das membranas de nanofiltração, segundo a *Koch Separation Solutions*.

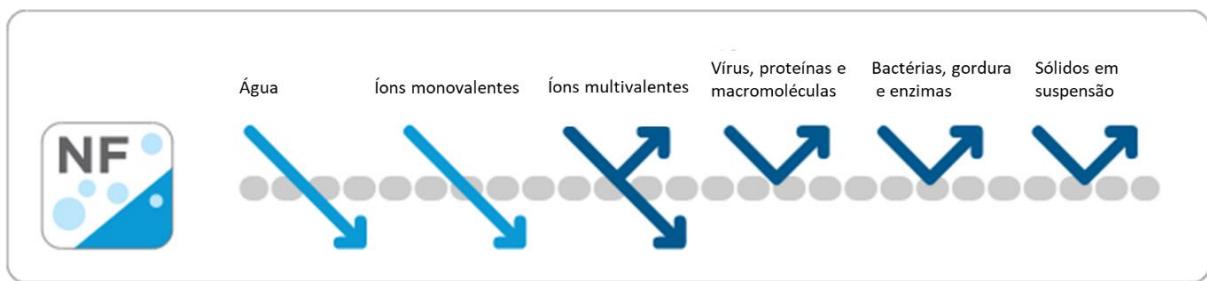


Figura 5 Capacidade de retenção de membranas de nanofiltração (Adaptado de <https://www.kochseparation.com/technologies/membrane-filtration/>)

3.1.1.4 Osmose reversa

As membranas de osmose reversa (OR) apresentam a maior capacidade de retenção, já que atuam como barreiras para todos os sais dissolvidos ou em suspensão. Possuem a maior pressão de operação, variando de 15 a 80 atm (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A Figura 6 ilustra a capacidade de retenção desse processo de separação.

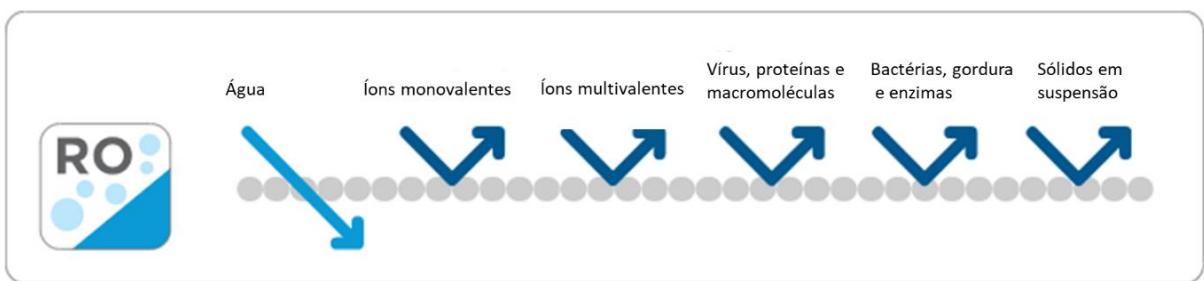


Figura 6 Capacidade de retenção de membranas de osmose reversa (Adaptado de <https://www.kochseparation.com/technologies/membrane-filtration/>)

3.1.2 Materiais utilizados na fabricação de membranas

As membranas comerciais são produzidas a partir de materiais orgânicos, como polímeros, e inorgânicos, como metais e cerâmicos. Apesar das membranas inorgânicas serem mais estáveis quimicamente, as orgânicas são mais facilmente produzidas e versáteis, pois possibilitam a fabricação de qualquer tipo de membrana,

além do menor custo de produção (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A Tabela 1 a seguir mostra os polímeros mais utilizados na fabricação de membranas de microfiltração e ultrafiltração (MULDER, 1996; ZIOUI et al., 2015).

Tabela 1 Principais polímeros utilizados na fabricação de membranas

Polímero	Microfiltração	Ultrafiltração
Policarbonato (PC)	x	
Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)	x	x
Politetrafluoretileno (PTFE)	x	
Polipropileno (PP)	x	
Poliamida (PA)	x	x
Acetato de celulose (CA)	x	x
Polisulfona (PSf)	x	x
Polieterimida (Ultem)	x	x
Poliacrilonitrila (PAN)		x
Poliimida (PI)		x
Polietersulfona (PES)		x

As membranas de nanofiltração e osmose reversa são geralmente feitas de blendas de acetato de celulose ou compósitos de poliamida. As de nanofiltração também podem ser compostas de materiais de membranas de ultrafiltração modificados, como a polisulfona sulfonada (SAGLE; FREEMAN, 2004).

A escolha do material da membrana deve ser feita considerando sua aplicação. Polímeros como PSf, PA e PES possuem alta energia de superfície, formando membranas hidrofílicas, desejáveis para tratamento de água. Já polímeros como PTFE, PVDF e PP possuem baixa energia de superfície e, portanto, formam membranas hidrofóbicas. (AHMAD et al., 2015). Membranas de CA, por exemplo, são mais hidrofílicas e possuem custo mais baixo que as de PSf e PES, porém também apresentam baixa resistência térmica e química, o que pode restringir sua aplicação (RODRIGUES, 2016).

3.1.3 Fabricação de membranas por inversão de fases

Existem várias técnicas para fabricar membranas, sendo que grande parte das membranas poliméricas disponíveis no mercado são obtidas pelo processo de inversão de fases, no qual o polímero passa, de forma controlada, do estado líquido para o sólido (MULDER, 1996). Esse fenômeno ocorre devido a indução do estado de supersaturação, pela mudança da temperatura da solução ou pela adição de um não-solvente na solução polimérica. Após a conformação da solução polimérica na configuração desejada, a sua imersão em um não-solvente resulta em uma desestabilização termodinâmica, ocorrendo a separação de fases: uma com alta concentração de polímero e outra com baixa. No processo de formação de uma membrana, a fase rica em polímero dará origem à estrutura, enquanto a pobre dará origem aos poros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A inversão de fases pode ser feita de várias maneiras, mas a precipitação por imersão é a mais utilizada. Uma solução polimérica (polímero e solvente) é conformada na configuração desejada (filme ou fibra), e é imersa em um banho de coagulação contendo um não-solvente. Devido à diferença de potencial químico dos componentes, ocorre difusão do solvente para o banho e do não-solvente para a solução, promovendo a precipitação do polímero. A estrutura da membrana obtida é resultado da combinação de transferência de massa e separação de fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996). A Figura 7 ilustra o processo de precipitação por imersão.

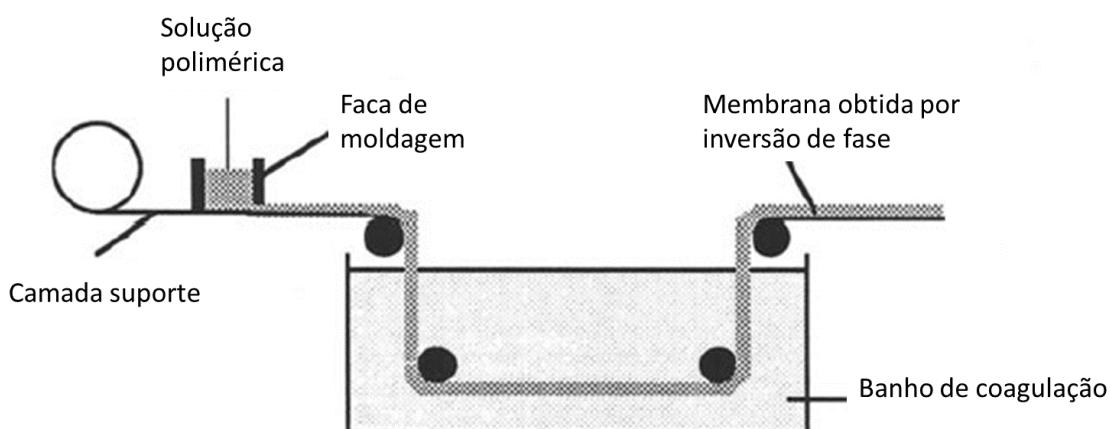


Figura 7 Fabricação de membranas por inversão de fases: precipitação por imersão. Adaptado de (MULDER, 1996).

Dependendo das características do sistema, como a natureza do polímero, do solvente e do não-solvente, a presença ou não de aditivos e as condições em que é realizada a precipitação, é possível obter diferentes tipos de morfologia, adequadas a diferentes aplicações (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

3.2 Fenômenos que influenciam o fluxo através da membrana

3.2.1 Polarização de concentração

Durante a operação dos sistemas de membranas que operam com fluxo tangencial, ocorre o transporte por convecção de soluto em direção à superfície da membrana. Os solutos retidos se acumularão em uma fina camada próxima à superfície. O aumento da concentração nessa camada faz surgir um transporte difusivo desses solutos no sentido contrário (da superfície da membrana para a solução). A concentração aumenta até que o equilíbrio entre os fluxos convectivo e difusivo seja atingido. Este fenômeno chama-se polarização de concentração e causa a diminuição do fluxo através da membrana (MAI, 2013). A Figura 8 ilustra esse fenômeno. $C_{A,f}$ é a concentração do soluto A na alimentação, $C_{A,m}$ é a concentração do soluto A na superfície da membrana e $C_{A,p}$ é a concentração do soluto A no permeado.

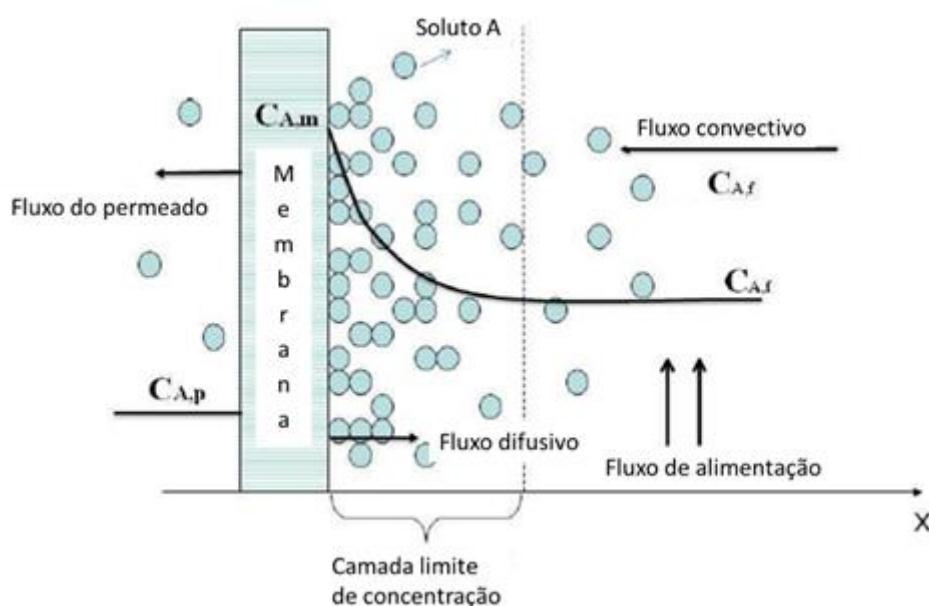


Figura 8 Polarização por concentração. Adaptado de (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A polarização de concentração é um fenômeno típico de sistemas que operam com fluxo tangencial e, se as condições de operação forem mantidas dentro dos limites recomendados, ela não é relevante para o desempenho da membrana, podendo ser revertido. O maior problema ocorre quando há interações físicas e químicas dos solutos presentes na camada de polarização com a membrana, e o fenômeno passa a ser denominado de depósito (PERTILE et al., 2018).

3.2.2 Formação de depósitos (*fouling*)

A formação de depósitos ou *fouling* é o fenômeno no qual substâncias em suspensão ou dissolvidas na água de alimentação do sistema se depositam na superfície e/ou nos poros da membrana, ou interagem com a membrana através de processos químicos ou eletrostáticos, de forma a comprometer o seu desempenho, podendo até mesmo inviabilizar a aplicação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Esse fenômeno é considerado total ou parcialmente irreversível (MAI, 2013).

Dentre os fatores que influenciam a formação de depósitos, podem ser citados: a natureza e concentração do soluto na alimentação, o material da membrana e as condições de operação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; ZIREHPOUR; RAHIMPOUR, 2016). Geralmente, o depósito é resultado da forte interação entre a membrana e os componentes da água de alimentação. Os principais fenômenos que contribuem para a formação de depósitos são (ZIREHPOUR; RAHIMPOUR, 2016):

- Adsorção física do soluto na superfície e/ou nos poros da membrana, que ocorre devido às interações físico-químicas do soluto com a membrana. Proteínas, que são materiais hidrofóbicos, são prontamente adsorvidas na superfície das membranas hidrofóbicas, o que não ocorre tão facilmente com os solutos hidrofílicos, por exemplo;
- Entupimento dos poros por sólidos em suspensão, podendo bloquear tanto os poros da superfície, quanto do interior da membrana;
- Precipitação química e formação de torta na superfície da membrana, já que sais podem precipitar caso o limite de solubilidade seja atingido, e

macromoléculas podem levar à gelificação da solução se uma concentração suficientemente elevada for atingida.

3.2.3 Operações de limpeza

Para recuperar o fluxo perdido pela formação de depósitos, as membranas podem ser submetidas a processos de limpeza física, hidráulica ou química.

A limpeza física consiste no uso de esponjas e jatos de água.

A limpeza hidráulica inclui a contralavagem, na qual o sentido do fluxo do permeado é revertido periodicamente, sendo possível apenas em membranas que operam com baixa pressão (micro e ultrafiltração). Afeta a eficiência do sistema devido às interrupções frequentes na operação de filtração, além de perda de permeado para a solução de alimentação (WENTEN, 2015). A Figura 9 ilustra o efeito da contralavagem na remoção de depósitos e a Figura 10 apresenta a variação do fluxo através da membrana com a realização de contralavagem e presença de depósitos irreversíveis (não removidos pela operação de limpeza).

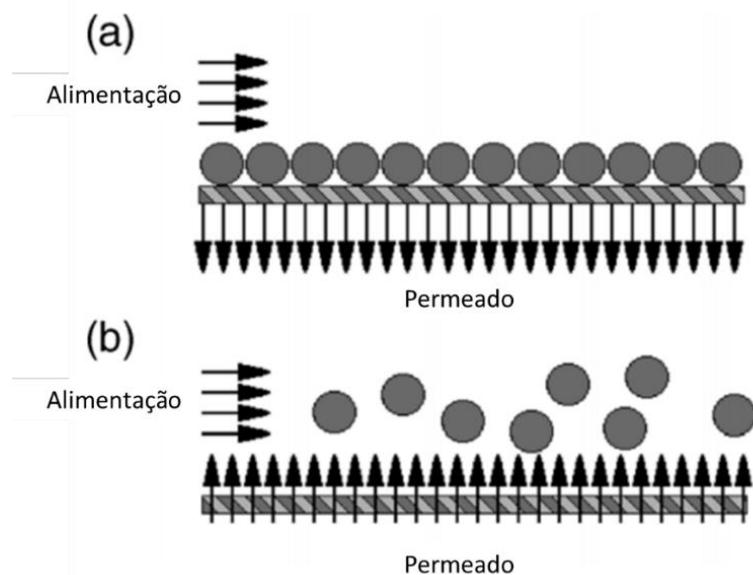


Figura 9 (a) Operação com fluxo tangencial. (b) Operação de contralavagem. Adaptado de (PEINEMANN; NUNES, 2010)

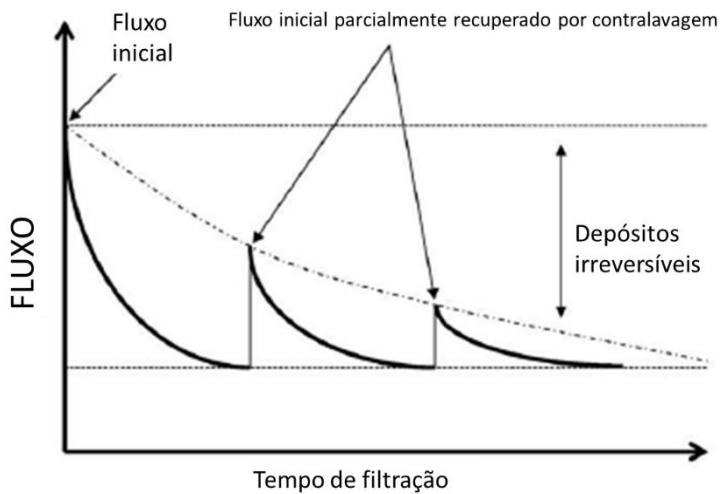


Figura 10 Variação do fluxo através da membrana com a realização de contralavagem. Adaptado de (SHIRAZI; LIN; CHEN, 2010).

Já a limpeza química utiliza substâncias químicas para remover as impurezas e depósitos, dentre elas: ácidos, hidróxido de sódio, detergentes, desinfetantes, enzimas e agentes quelantes (MULDER, 1996). O material da membrana deve ser resistente aos componentes químicos utilizados nessa operação.

Nos casos em que as forças de adsorção forem muito fortes e não for possível recuperar o fluxo de água, a membrana deve ser substituída por uma nova (RODRIGUES, 2016).

3.3 Caracterização de membranas: estrutura e propriedades

A caracterização de membranas é essencial para determinar suas propriedades e, portanto, o seu uso adequado. A seguir são discutidas os métodos mais utilizados.

3.3.1 Fluxo, permeabilidade e resistência

A determinação do fluxo de água através da membrana (J) pode ser feita em um sistema de filtração com configuração *cross-flow* (fluxo tangencial) e alimentação

de água pura, conforme ilustra a Figura 11, e calculado pela Equação 1 (MORIHAMA, 2016; RODRIGUES, 2016):

$$J = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

Onde:

Q é a vazão de água através da membrana (permeado);

A é a área efetiva da membrana.

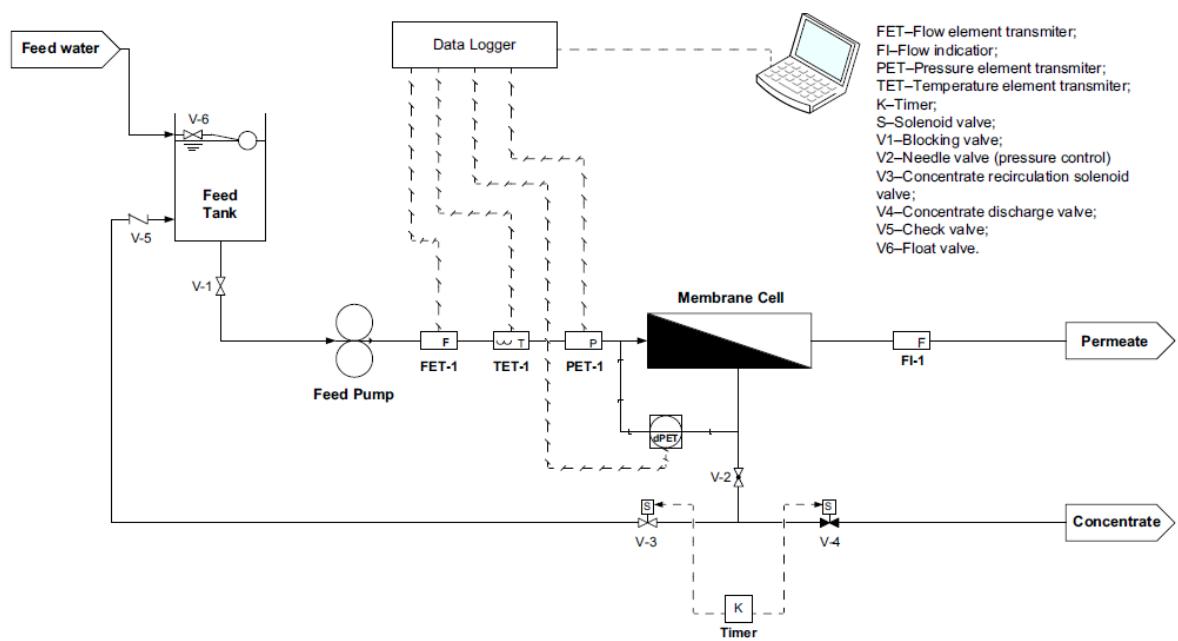


Figura 11 Esquema de um sistema de separação por membranas com configuração cross-flow (MIERZWA et al., 2012).

A partir do fluxo de água, é possível calcular a permeabilidade (P_M) e a resistência hidráulica (R_M) da membrana conforme as Equações 2 e 3, respectivamente (MORIHAMA, 2016; RODRIGUES, 2016).

$$P_M = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

Onde ΔP é a pressão transmembrana.

$$R_M = \frac{\Delta P}{J \times \mu_A} \quad (3)$$

Onde μ_A é a viscosidade da água.

No caso de a água de alimentação não ser pura, além da resistência da membrana, há a resistência devido à formação de depósitos e a resistência da camada-gel (RODRIGUES, 2016).

3.3.2 Formação de depósitos

Para avaliar se a membrana é susceptível a formação de depósitos, experimentos em um sistema de filtração com configuração *cross-flow* (Figura 11) podem ser realizados utilizando águas naturais de superfície e alginato de sódio aquoso, este último como forma de analisar a remoção de matéria orgânica natural (MIERZWA et al., 2012)

3.3.2.1 Retenção de alginato de sódio

A retenção de alginato de sódio pela membrana é determinada analisando a concentração de carbono orgânico total na alimentação e no permeado. Já a formação de depósito pode ser verificada pela perda de permeabilidade, ou seja, comparando a permeabilidade da membrana com água pura ($P_{água\ pura}$) e com alginato de sódio aquoso ($P_{alginato\ de\ sódio}$), conforme a Equação 4 (MIERZWA et al., 2012; MORIHAMA, 2016):

$$P_{\text{relativa}} = \frac{P_{\text{alginato de sódio}}}{P_{\text{água pura}}} \quad (4)$$

Sendo que $P_{\text{água pura}}$ é calculada pela Equação 2 e $P_{\text{alginato de sódio}}$ é calculada pela Equação 5:

$$P_{\text{alginato de sódio}} = \frac{J_{\text{alginato de sódio}}}{\Delta P} \quad (5)$$

Onde:

$J_{\text{alginato de sódio}}$ é o fluxo de alginato de sódio aquoso através da membrana;

ΔP é a pressão transmembrana.

3.3.2.2 Tratamento de águas naturais de superfície

Para avaliar a formação de depósitos no caso de tratamento de águas naturais, primeiramente deve-se determinar o fluxo de água pura através da membrana (J_{w1}). Em seguida, alimenta-se o sistema com água natural e, depois, o fluxo de água pura deve ser determinado novamente (J_{w2}). Neste momento, a verificação de uma diminuição na permeabilidade é esperada. Uma operação de limpeza da membrana deve ser realizada e, após, o fluxo com alimentação de água pura (J_{w3}) deve ser determinado novamente (MORIHAMA, 2016; RODRIGUES, 2016; SUBTIL et al., 2020).

A perda de permeabilidade da membrana e, portanto, a verificação da formação de depósitos é calculada pela Equação 6:

$$P_{\text{perdida}} = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \quad (6)$$

Onde:

P_{perdida} é a perda de permeabilidade da membrana pela formação de depósitos;

J_{w1} é o fluxo inicial de água pura;

J_{w2} é o fluxo de água pura após a formação de depósitos e antes da limpeza química.

A razão de recuperação de fluxo (FRR) é uma medida da capacidade da membrana de diminuir a presença de depósitos e pode ser calculada pela Equação 7 (MORIHAMA, 2016; SUBTIL et al., 2020).

$$\text{FRR} = \left(\frac{J_{w3}}{J_{w1}} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

Onde:

J_{w1} é o fluxo inicial de água pura;

J_{w3} é o fluxo de água pura após a limpeza da membrana.

A taxa de formação de depósitos total, reversíveis e irreversíveis podem ser calculadas pelas Equações 8, 9 e 10, respectivamente (MORIHAMA, 2016; SUBTIL et al., 2020).

$$r_T = \left(1 - \frac{J_n}{J_{w1}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

$$r_R = \left(\frac{J_{w3} - J_n}{J_{w1}} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

$$r_{IR} = \left(\frac{J_{w1} - J_3}{J_{w1}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

Onde:

J_n é o fluxo de água natural através da membrana;

r_T é a taxa de formação de depósitos total;

r_R é a taxa de formação de depósitos reversíveis;

r_{IR} é a taxa de formação de depósitos irreversíveis.

3.3.3 Porosidade

Avaliar a porosidade de membranas para tratamento de água e efluentes é desejável para determinar a resistência ao transporte de água, uma vez que membranas com maior porosidade facilitam a passagem da água (SUBTIL et al., 2020). A porosidade de uma membrana (ε) pode ser estimada a partir de suas massas úmida e seca, conforme a Equação 11 (MIERZWA et al., 2012):

$$\varepsilon (\%) = \frac{\frac{m_1 - m_2}{\rho_w}}{V_m} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde:

m_1 é a massa úmida da membrana;

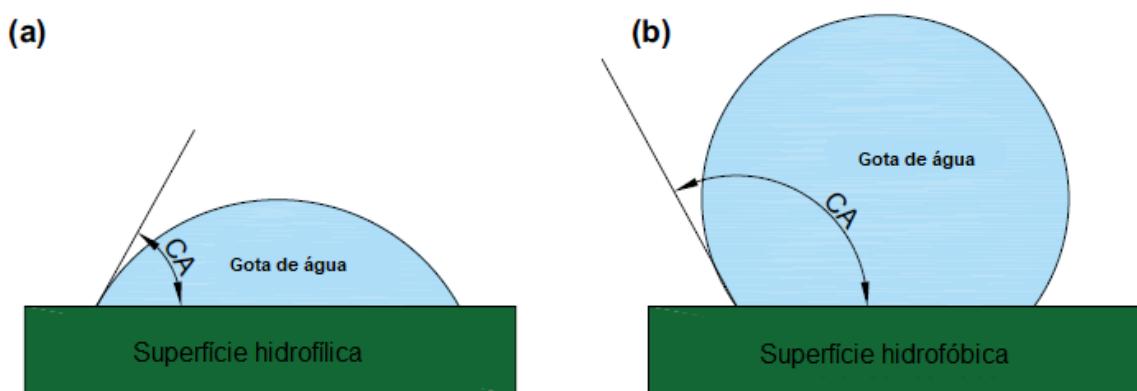
m_2 é a massa seca da membrana;

ρ_w é a massa específica da água;

V_m é o volume da membrana.

3.3.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato pode determinar a hidrofilicidade da superfície da membrana. Quanto menor o ângulo entre a gota de água e a superfície, mais hidrofílica é a membrana e menor é a tendência de formação de depósitos (RODRIGUES, 2016). A Figura 12 ilustra a determinação do ângulo de contato por meio de uma gota séssil, que pode ser feita utilizando um goniômetro (ZIOUI et al., 2015).



*Figura 12 Medição do ângulo de contato (CA) em (a) superfície hidrofílica e em (b) superfície hidrofóbica.
Adaptado de (PAPIEROWSKA et al., 2018).*

Ressalta-se que a presença de grupos hidrofílicos e a rugosidade da superfície da membrana têm influência no valor do ângulo de contato. Quanto mais rugosa for a superfície, maior será a quantidade de ar aprisionado, resultando em um ângulo de contato maior (MIERZWA et al., 2013a; SUBTIL et al., 2020). Portanto, essa medição não é suficiente para afirmar se uma membrana é hidrofílica ou hidrofóbica. Segundo artigo disponibilizado pela Anton Paar, o ideal é determinar a carga elétrica superficial, pela medição do potencial zeta, para prever as interações eletroestáticas entre a membrana e os compostos da água a ser tratada.

3.3.5 Massa molecular de corte

A massa molecular de corte de uma membrana é a massa molecular das proteínas globulares que são 90% rejeitadas pela membrana. A taxa de rejeição (R) pode ser calculada conforme a Equação 12 (PORTER, 1990; RODRIGUES, 2016):

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad (12)$$

Onde:

C_p é a concentração de proteína no permeado;

C_a é a concentração de proteína na alimentação.

O tamanho de poro efetivo da membrana pode ser estimado a partir do diâmetro das moléculas de proteínas globulares que foram 90% retidas (PORTER, 1990). Assim, pode-se inferir que quanto maior a massa molecular de corte, menor a rejeição e maior a permeabilidade (MORIHAMA, 2016).

3.3.6 Microscopias

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é capaz de gerar imagens tridimensionais e com alta profundidade de foco, permitindo a observação do relevo de superfícies (CANEVALORO JR, 2004). A MEV é utilizada para caracterizar a superfície e a seção transversal de membranas poliméricas com ou sem depósitos em uma resolução de até 5 nm (ZIOUI et al., 2015), permitindo avaliar a porosidade superficial e a espessura da membrana (RODRIGUES, 2016).

A microscopia de força atômica é capaz de gerar imagens da superfície de polímeros com resolução superior às obtidas com o microscópio eletrônico de varredura. Permite analisar a topografia de superfícies (rugosidade) e as variações de rigidez do polímero, além de mapear cargas elétricas em superfícies carregadas (CANEVALORO JR, 2004). É muito utilizada na caracterização da rugosidade da

superfície de membranas poliméricas (RODRIGUES, 2016; SUBTIL et al., 2020; ZIOUI et al., 2015).

3.4 Métodos para diminuir a formação de depósitos

Dentre os métodos para reduzir a formação de depósitos, podem ser citados:

- Escolha adequada da membrana: conhecendo as características da alimentação, é essencial escolher uma membrana que não possua a tendência de formar depósitos a partir dos contaminantes presentes. Para tratamento de água, por exemplo, é indicado o uso de membranas hidrofílicas (MAI, 2013), pois possuem afinidade com a água e minimizam a deposição de contaminantes hidrofóbicos;
- Pré-tratamento da alimentação: Segundo MAI (2013), a qualidade da água da alimentação determina a severidade da formação de depósitos. Portanto, sólidos em suspensão, líquidos imiscíveis e sais de baixa solubilidade devem ser previamente removidos via sedimentação, coagulação, ajuste de pH, agentes quelantes, pré-microfiltração, dentre outros (MULDER, 1996; RODRIGUES, 2016);
- Condições de operação: membranas de baixo fluxo, mas operando com alta velocidade diminuem o fenômeno da concentração de polarização (MULDER, 1996). Por isso, é recomendada a operação com fluxo cross-flow, pois a turbulência gerada minimiza a formação de depósito (MAI, 2013);
- Operações periódicas de limpeza, como a realização de contralavagem com intervalos de segundos, impedindo a formação de camada de depósito (WENTEN, 2015).

3.5 Modificação de membranas

A modificação da superfície de membranas é uma forma de aumentar a permeabilidade, hidrofilicidade e a resistência à formação de depósitos, otimizando o desempenho no tratamento de água e efluentes.

Há vários métodos de modificação, dentre eles: enxerto (*grafting*), tratamento com plasma, revestimento (*coating*), reações químicas e uso de aditivos na síntese da membrana (BET-MOUSHOUL et al., 2016).

3.5.1 *Grafting*

Nesse método, monômeros são ligados covalentemente na superfície da membrana polimérica, por iniciação química, fotoquímica, radiação ou plasma (LEO et al., 2012). Enxertos hidrofílicos reduzem a adsorção de proteínas na superfície da membrana (KATO et al., 2003).

Membranas de polisulfona, quando enxertadas com polietilenoglicol (PEG), por exemplo, apresentaram aumento na hidrofilicidade, com melhora na permeabilidade e menor formação de depósitos (LEO et al., 2012).

3.5.2 *Coating*

Nesse processo, a superfície da membrana polimérica é imersa em uma solução de outro polímero. Com a evaporação do solvente, a camada de revestimento sobre a superfície da membrana é formada (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2010; XU; WANG; LI, 2013). Essa camada pode ser removida nas operações de limpeza, pois a interação física entre a superfície e a camada (adsorção) é fraca. Porém tratamentos podem ser feitos para fortalecer essa interação, como a sulfonação (MORIHAMA, 2016). Devido às ligações covalentes, os enxertos apresentam maior estabilidade química, porém a técnica de *coating* é mais simples (LEO et al., 2012).

O revestimento de membranas de osmose reversa de filme fino constituído de poliamida com diversos compostos, como PEG e polidopamina, já foi avaliado e foi

comprovada a melhora na hidrofilicidade, com aumento na rejeição de sais e na resistência à formação de depósitos, porém com queda no fluxo do permeado (XU; WANG; LI, 2013).

A Figura 13 ilustra os métodos de *coating* e *grafting* na superfície de membranas.

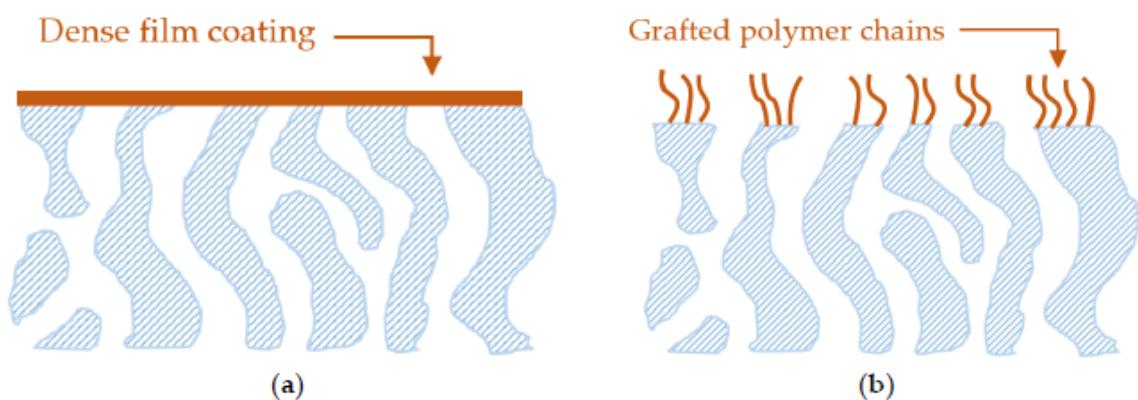


Figura 13 Modificação da superfície da membrana por (a) *coating*, e (b) *grafting* (SHAHKARAMIPOUR et al., 2017)

3.5.3 Uso de aditivos na síntese da membrana

Nesse método, as propriedades da membrana são determinadas a partir de diversos parâmetros, dentre eles: o material da membrana, o solvente, o não-solvente, os aditivos incorporados, as concentrações e as massas moleculares (AHMAD et al., 2013).

Durante a síntese da membrana, são incorporados aditivos poliméricos e/ou nanopartículas inorgânicas. Eles podem ser adicionados na solução polimérica ou no banho de coagulação (MORIHAMA, 2016; RODRIGUES, 2016).

3.5.3.1 Aditivos poliméricos

Polietileno glicol (PEG) e polivinilpirrolidona (PVP) são polímeros que podem ser usados como aditivos não-solventes. Durante a síntese da membrana por inversão

de fase, promovem a formação de poros interconectados, pois são agentes formadores de poros. Porém, por serem solúveis em água, a hidrofilicidade da membrana é instável (AHMAD et al., 2013).

A polianilina (PANI) também já foi muito estudada para melhorar a hidrofilicidade e a permeabilidade de membranas devido às suas características, que incluem: baixo custo do monômero; processo de polimerização simples; fácil dopagem; estabilidade térmica e química; condutividade elétrica; e solubilidade em solventes altamente apróticos, como N-metil-2-pirrolidona (NMP) (AHMAD et al., 2017; RAZALI et al., 2013; SUBTIL et al., 2020). A PANI também pode ser aplicada para a fabricação de membranas condutivas que, além de promover a separação física de contaminantes, são capazes de oxidar matéria orgânica, diminuindo a quantidade de etapas do processo de tratamento (PIAIA; SILVA; CARLOS MIERZWA, 2015).

Já os copolímeros anfifílicos são aqueles que possuem segmentos hidrofílicos, com afinidade pela água, e hidrofóbicos, que interagem com a membrana polimérica. Assim, uma estrutura hidrofóbica suporta uma superfície hidrofílica (MORIHAMA, 2016). Podem ser fabricados por polimerização via radical livre, polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP - *Atom Transfer Radical Polymerization*), polimerização radicalar controlada via mecanismo de transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT - *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*), dentre outros (AHMAD et al., 2013).

3.5.3.2 Nanopartículas inorgânicas

As nanopartículas possuem estabilidade térmica e mecânica e elevada área de superfície e, por isso, aprimoram a estrutura e o desempenho da membrana. A adição de baixas concentrações é suficiente para modificar as características dos poros, aumentando sua hidrofilicidade, porém sem alterar a estrutura assimétrica da membrana (AHMAD et al., 2013). O aumento na concentração e na energia superficial das nanopartículas pode levar a uma queda no desempenho da membrana devido à aglomeração destas (AHMAD et al., 2013; RODRIGUES, 2016).

Dentre as nanopartículas inorgâncias mais utilizadas na modificação de membranas estão: dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de silício (SiO_2), dióxido de zircônio (ZrO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de zinco (ZnO), prata, óxido de grafeno e argila (MORIHAMA, 2016; RODRIGUES, 2016).

Propriedades antibacterianas podem ser obtidas a partir de aditivos. O dióxido de titânio, além da alta hidrofilicidade e boa estabilidade química, possui propriedades antibacterianas. As nanopartículas de óxido de zinco se destacam por possuírem elevada área superficial, atividade fotocatalítica e resistência antibacteriana. Já as nanopartículas de prata são utilizadas para reduzir a formação de depósitos biológicos nos poros e biofilme na superfície da membrana (AHMAD et al., 2013).

Devido à sua abundância na natureza, baixo custo e boa dispersão em matrizes poliméricas, argilominerais têm sido amplamente utilizados para melhorar o desempenho de membranas, sendo capazes de promover melhora nas propriedades mecânicas, aumento da resistência ao calor e ao ultravioleta, além de diminuir a flamabilidade (BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA, 2018; RODRIGUES, 2016).

3.6 Qualidade da água

Após o tratamento, a água deve atender a padrões de qualidade que variam de acordo com o seu uso. No Brasil, por exemplo, a Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021, dispõe sobre “os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. Dentre os parâmetros que costumam ser analisados, estão: pH, cor, turbidez, condutividade, espectroscopia UV-Vis, bactérias heterotróficas, *E. coli*, DBO, DQO e carbono orgânico total.

3.6.1 pH

O potencial hidrogeniônico, mais conhecido como pH, indica se a água é ácida ou alcalina e, segundo a Portaria nº 888/2021, seu valor deve estar entre 6,0 e 9,5 no sistema de distribuição, para evitar corrosão e incrustações das tubulações.

3.6.2 Cor

A cor é reflexo da presença de substâncias dissolvidas na água de origem orgânica, como húmicos e taninos, ou mineral, como resíduos industriais e compostos de ferro e manganês. É determinada a partir da comparação com um padrão de platina-cobalto e seu valor é fornecido em unidades de cor (uC) ou unidade Hazen (uH) (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2006). Para amostras com turbidez, a cor medida é a aparente. A Portaria determina que o valor máximo permitido para a cor aparente é de 15 uC.

3.6.3 Turbidez

A turbidez se trata da resistência à passagem da luz, devido à presença de sólidos em suspensão, que reduzem a transparência da água. Segundo o Portal da Qualidade das Águas, as principais causas do aumento da turbidez dos corpos hídricos são a erosão dos solos, as atividades mineradoras, e os lançamentos de efluentes industriais e domésticos. Os turbidímetros comparam a intensidade de luz espalhada pela amostra de água com a espalhada por uma suspensão considerada padrão, fornecendo o resultado em unidades de turbidez (uT) ou unidades nefelométricas de turbidez (NTU) (SANTOS, 2013). O valor máximo permitido para consumo humano, de acordo com a Portaria, é de 5 uT.

3.6.4 Condutividade

A condutividade é a capacidade de conduzir corrente elétrica e está relacionada à presença de íons dissolvidos na água, sendo medida em $\mu\text{S}/\text{cm}$. Apesar de não ser considerada um parâmetro do padrão de potabilidade no Brasil, visto que não apresenta riscos à saúde humana, é um indicador da quantidade de sólidos totais dissolvidos, cujo valor máximo permitido pela Portaria é de 500 mg/L (SANTOS, 2013).

3.6.5 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis baseia-se em medidas de absorção de luz por moléculas, nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Como diferentes substâncias possuem padrões diferentes de absorção, é possível identificar e quantificar as espécies químicas. Segundo a Real Tech Water (2015), a absorbância de radiação UV-254 nm, por exemplo, é uma indicação da quantidade de compostos orgânicos contida na amostra de água, especificamente aromáticos e insaturados.

3.6.6 Bactérias heterotróficas

As bactérias heterotróficas são todas as bactérias que usam nutrientes orgânicos para crescer (ALLEN; EDBERG; REASONER, 2004). A contagem de bactérias heterotróficas deve ser realizada para analisar os coliformes totais nos sistemas de distribuição, visto que, quando presentes em grande quantidade, há possibilidade da existência de bactérias patogênicas.

3.6.7 *Escherichia coli*

A *Escherichia coli* (*E.coli*) é uma bactéria encontrada nas fezes dos humanos e animais de sangue quente e sua presença na água é um indicador de contaminação fecal (ROVERI; MUNIZ, 2016).

3.6.8 DBO e DQO

A partir da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e da demanda química de oxigênio (DQO) é possível determinar a quantidade de matéria orgânica presente na água. A DBO é um parâmetro que quantifica o consumo de oxigênio pelos microrganismos nas reações de biodegradação da matéria orgânica (ALMEIDA et al., 2017). Já a DQO se refere à quantidade de oxigênio consumido na oxidação química

de matéria orgânica, biodegradável ou não (ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005). Portanto, o valor da DQO é superior ao da DBO.

Acompanhar a concentração de matéria orgânica presente na água é importante, pois, quando em excesso, causa alterações de cor, odor e turbidez, além de aumentar o consumo do oxigênio dissolvido pelos organismos decompositores, causando desequilíbrios ecológicos (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2014).

3.6.9 Carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) refere-se a toda matéria orgânica presente em uma amostra aquosa. É a soma do carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico purgável (BENEDETTI, 2012). É determinado pela oxidação do carbono a dióxido de carbono, que pode ser feita por oxidação fotocatalítica, oxidação química ou combustão por alta temperatura (ROSEANE DOS ANJOS CLEMENTINO, 2006).

4 Materiais e métodos

Todas as soluções poliméricas eram compostas por 80% em massa do solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP), se diferenciando pela razão do polímero polietersulfona (PES) e do aditivo, que se tratava de uma mistura de polianilina (PANI) e nanopartículas de argila (CN – *Clay Nanoparticles*). A Tabela 2 a seguir apresenta as composições das membranas sintetizadas.

Tabela 2 Composição das membranas analisadas

Membrana	Soluto	Razão em massa PANI:CN no aditivo
PES	100% PES	-
30 PANI/CN 1:1	70% PES + 30% aditivo	1:1
40 PANI/CN 1:1	60% PES + 40% aditivo	1:1
30 PANI/CN 1:2	70% PES + 30% aditivo	1:2
40 PANI/CN 1:2	60% PES + 40% aditivo	1:2

As soluções foram espalhadas por uma mesa espalhadora de filme Elcometer 4340, conforme mostra a Figura 14. As membranas foram obtidas pelo método de inversão de fases por imersão. O não-solvente utilizado no banho de coagulação foi água desmineralizada.

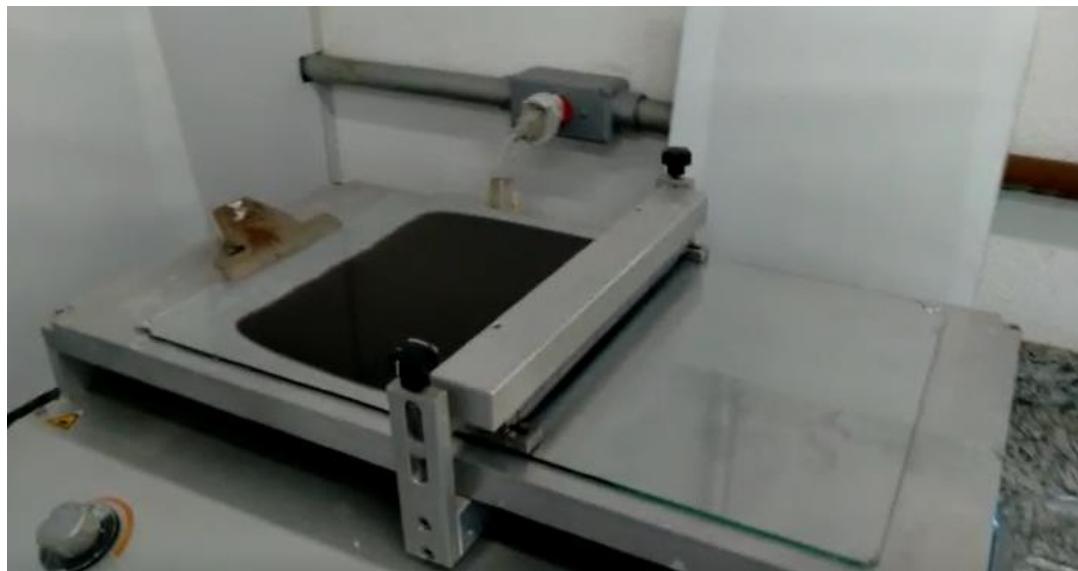


Figura 14 Espalhamento de solução polimérica.

Para os ensaios de permeabilidade, a água de alimentação foi coletada da Raia Olímpica da Universidade de São Paulo. Os ensaios foram conduzidos em uma célula de teste com área efetiva de membrana de $0,0077\text{ m}^2$, em configuração de fluxo *cross-flow*. Os testes foram conduzidos em regime de recirculação durante 1 hora para cada amostra de membrana, com pressão de 1 bar. O ensaio foi realizado em 3 amostras para cada tipo de membrana. O volume dos permeados foi coletado e registrado em intervalos estabelecidos para a determinação da vazão, fluxo e permeabilidade média. As Figuras 15 e 16 mostram a célula de teste e o sistema utilizados. Todos os ensaios foram realizados nas dependências do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA).

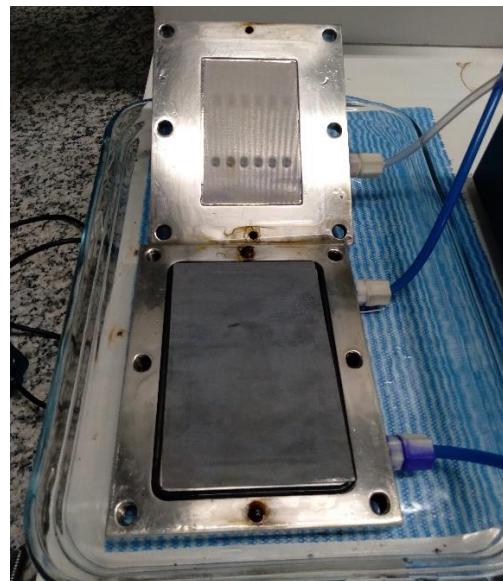


Figura 15 Célula de teste utilizada nos ensaios.

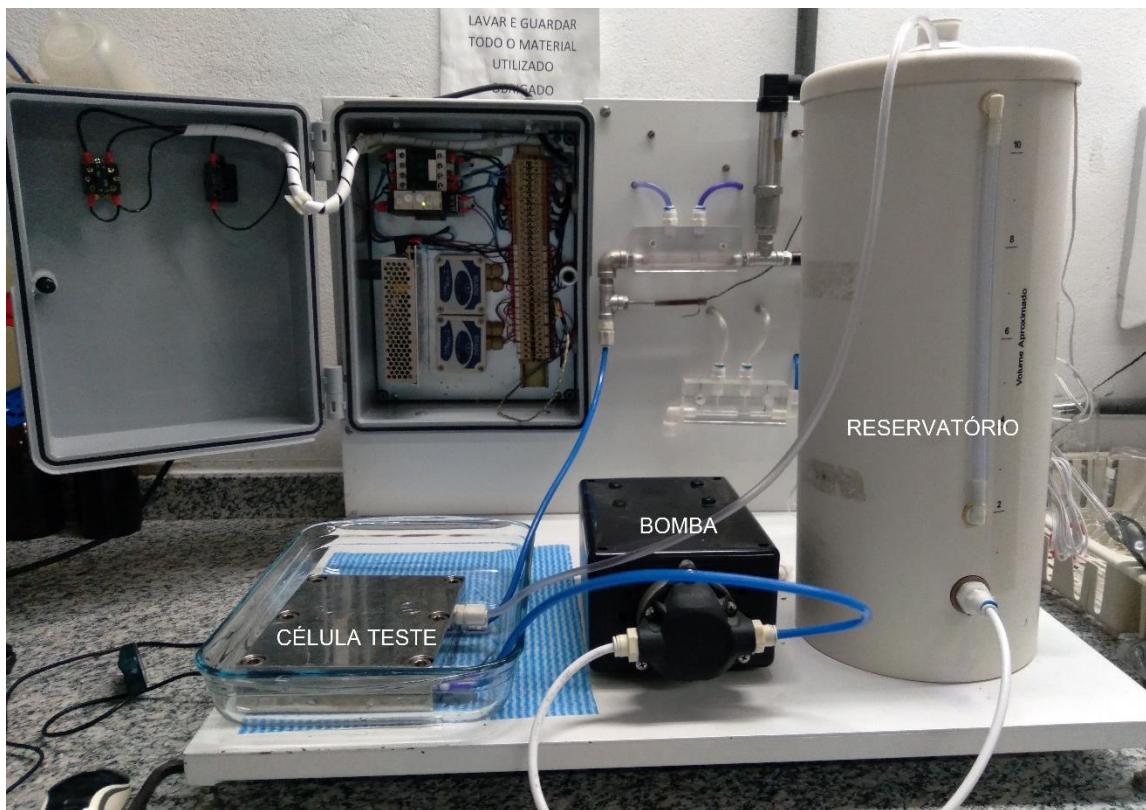


Figura 16 Sistema de separação por membranas utilizado nos ensaios.

A qualidade da água de alimentação e do permeado de cada amostra foi analisada com medidas de pH, cor, turbidez, condutividade e UV-Vis (254 nm). As leituras foram realizadas com o pHmetro PG1800 Gehaka (Figura 17), o

fotocolorímetro Aqua-Color PoliControl (Figura 18), o turbidímetro AP 2000 PoliControl (Figura 19), o condutivímetro portátil CG-220 Gehaka (Figura 20) e o espectrofotômetro UV-Vis 200-1000nm WUV-M51 Weblabor (Figura 21), respectivamente. Todos os equipamentos foram disponibilizados pelo CIRRA.

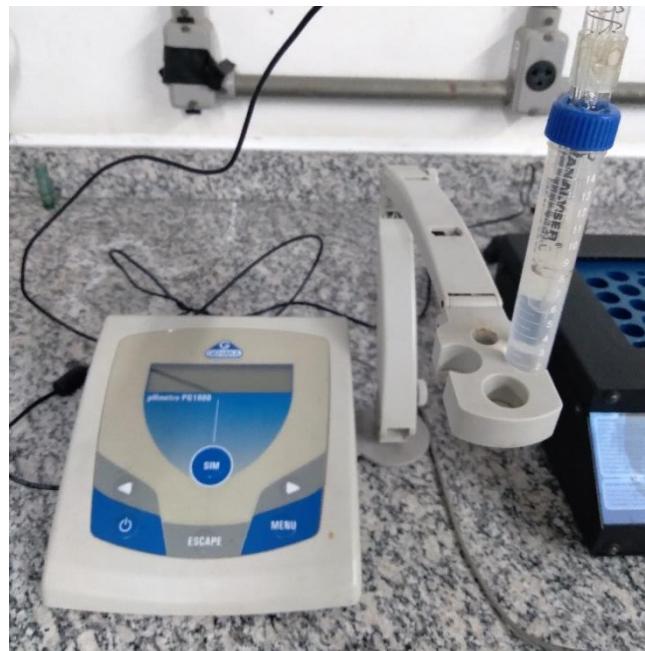


Figura 17 pHmetro utilizado nas medições de pH.



Figura 18 Fotocolorímetro utilizado nas medições de cor.



Figura 19 Turbidímetro utilizado nas medições de turbidez.



Figura 20 Condutivímetro utilizado nas medições de condutividade.



Figura 21 Espectrofotômetro utilizado nas medições de UV-Vis 254nm.

Para determinar a DQO, foram preparadas soluções contendo 2,5 mL de amostra de água, 1,5 mL de solução de digestão e 3,5 mL de ácido sulfúrico reagente. Foram utilizadas amostras de água desmineralizada (branco), da alimentação e dos permeados, sendo estes analisados em duplicata. Os frascos contendo as soluções foram deixados em bloco digestor Thermo Digest PoliControl (Figura 22) por 2 horas, a 150°C. O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) presente na solução de digestão oxida a matéria orgânica da amostra e o cromo hexavalente se reduz a cromo trivalente. Essa redução é acompanhada por uma mudança de cor, que foi detectada por um espectrofotômetro. A partir da absorbância em comprimento de onda de 420 nm (indicada para a determinação de baixas concentrações) e da curva de calibração (previamente determinada em outros estudos), é possível obter a DQO das amostras.



Figura 22 Bloco digestor utilizado para determinação de DQO.

5 Resultados e discussão

5.1 Resultados da remoção de cor

A Tabela 3 a seguir mostra as medições de cor tanto da alimentação quanto do permeado, em unidades de cor (uC).

Tabela 3 Medição e eficiência de remoção de cor

Membrana	Amostra	Alimentação (uC)	Permeado (uC)	Remoção (%)	Média (%)
PES	I	15	5	66,7	
	II	15	6	60,0	57,8 ± 8,3
	III	15	8	46,7	
30 PANI/CN 1:1	I	20	5	75,0	
	II	20	10	50,0	54,2 ± 15,6
	III	16	10	37,5	
40 PANI/CN 1:1	I	33	12	63,6	
	II	33	13	60,6	59,6 ± 3,8
	III	33	15	54,5	
30 PANI/CN 1:2	I	16	7	56,3	
	II	16	10	37,5	64,6 ± 26,2
40 PANI/CN 1:2	I	26	8	69,2	
	II	26	11	61,5	65,4 ± 3,8
Portaria nº888/2021	-	-	≤ 15	-	-

Observa-se que todos os permeados obtidos apresentaram cor aparente menor ou igual a 15 uC, conforme o limite exigido no padrão organoléptico de potabilidade da Portaria nº 888/2021. Além disso, todas as membranas foram capazes de remover, em média, mais de 54,0% da cor da alimentação, sendo a 40 PANI/CN 1:2 a mais eficiente, com 65,4% de remoção de cor.

Apesar desses resultados, as membranas não apresentaram desempenho tão alto quanto o reportado na literatura. Morihama (2016) realizou o tratamento de água do Manancial do Sistema Guarapiranga com membranas de PVDF com diferentes concentrações de nanopartículas de argila e PEO (óxido de polietileno) e conseguiu remover 87% da cor aparente da alimentação. Mierzwa et al. (2008) obtiveram eficiência de remoção de 93,7% com uma membrana enrolada em espiral em uma

unidade piloto de ultrafiltração instalada próxima ao ponto de captação de água da SABESP, no reservatório Guarapiranga.

5.2 Resultados da remoção de turbidez

A Tabela 4 a seguir mostra as medições de turbidez tanto da alimentação quanto do permeado, em unidades de turbidez (uT).

Tabela 4 Medição e eficiência de remoção de turbidez

Membrana	Amostra	Alimentação (uT)	Permeado (uT)	Remoção (%)	Média (%)
PES	I	6,12	0,19	96,9	$98,7 \pm 1,3$
	II	6,12	0,02	99,7	
	III	6,12	0,02	99,7	
30 PANI/CN 1:1	I	11,4	0,84	92,6	$95,1 \pm 3,3$
	II	11,4	0,80	93,0	
	III	7,51	0,02	99,7	
40 PANI/CN 1:1	I	11,7	0,70	94,0	$93,9 \pm 1,2$
	II	11,7	0,88	92,5	
	III	11,7	0,55	95,3	
30 PANI/CN 1:2	I	7,51	0,39	94,8	$97,3 \pm 2,5$
	II	7,51	0,02	99,7	
40 PANI/CN 1:2	I	5,44	0,02	99,6	$99,0 \pm 0,8$
	II	12,3	0,25	98,0	
	III	12,3	0,06	99,5	
Portaria nº 888/2021	-	-	$\leq 0,1$	-	-

Observa-se que alguns dos permeados obtidos apresentaram turbidez acima da exigida pela Portaria nº 888/2021. Apesar disso, todas as membranas apresentaram alta eficiência de remoção, com valores médios superiores a 93,0%, sendo que a amostra 40 PANI/CN 1:2 foi a mais eficiente, removendo 99,0% da turbidez.

Os resultados obtidos estão de acordo com os relatados na literatura. Morihama (2016) obteve 99% de remoção para todas as suas membranas e Mierzwa et al. (2008) obtiveram 93,4%. Mierzwa et al. (2013b) trataram água superficial do reservatório Fresh Pond, em Massachusetts, com membranas de ultrafiltração de polietersulfona com nanopartículas de argila, removendo mais de 95% da turbidez.

5.3 Resultados UV-Vis 254 nm

A Tabela 5 apresenta as leituras de UV-Vis (254 nm), em cm^{-1} , ou seja, a absorbância de radiação UV 254nm, que indica a remoção de compostos orgânicos.

Tabela 5 Medição UV-Vis (254 nm) e eficiência de remoção

Membrana	Amostra	Alimentação (cm^{-1})	Permeado (cm^{-1})	Remoção (%)	Média (%)
PES	I	0,127	0,064	49,6	$49,9 \pm 12,5$
	II	0,121	0,079	34,7	
	III	0,141	0,049	65,2	
30 PANI/CN 1:1	I	0,106	0,053	50,0	$59,1 \pm 7,3$
	II	0,106	0,043	59,4	
	III	0,106	0,034	67,9	
40 PANI/CN 1:1	I	0,150	0,053	64,7	$68,5 \pm 5,4$
	II	0,150	0,053	64,7	
	III	0,130	0,031	76,2	
30 PANI/CN 1:2	I	0,106	0,082	22,6	$20,8 \pm 1,9$
	II	0,106	0,086	18,9	
40 PANI/CN 1:2	I	0,115	0,049	57,4	$65,2 \pm 5,6$
	II	0,141	0,042	70,2	
	III	0,141	0,045	68,1	

Com exceção da 30 PANI/CN 1:2, todas as membranas com aditivos produziram permeados com eficiência de remoção superior à membrana de controle. Morihama (2016) conseguiu remoções entre 44% e 60% em seus ensaios e Mierzwa et al. (2008) obtiveram 66,7%. Já Mierzwa et al. (2013b) removeram entre 45 e 60%, explicando que as membranas com argila apresentaram melhor eficiência devido à estrutura esponjosa próxima à superfície que funciona como um filtro de profundidade para a matéria orgânica.

5.4 Resultados da remoção de DQO

A Tabela 6 apresenta a absorbância das amostras após a digestão com dicromato de potássio. Foram realizadas três leituras para cada amostra de água.

Tabela 6 Absorbância após digestão

Amostra	Leitura	Absorbância (cm^{-1})	Média (cm^{-1})
Água desmineralizada (Branco)	1	0,213	$0,214 \pm 0,002$
	2	0,217	
	3	0,213	
Alimentação	1	0,132	$0,129 \pm 0,003$
	2	0,125	
	3	0,129	
Permeado PES	Permeado I		Permeado II
	1	0,206	0,211
	2	0,203	0,208
	3	0,205	0,209
Permeado 30 PANI/CN 1:1	Permeado I		Permeado II
	1	0,189	0,201
	2	0,205	0,195
	3	0,178	0,191
Permeado 40 PANI/CN 1:1	Permeado I		Permeado II
	1	0,204	0,198
	2	0,200	0,201
	3	0,207	0,208
Permeado 30 PANI/CN 1:2	Permeado I		Permeado II
	1	0,192	0,188
	2	0,196	0,192
	3	0,197	0,182
Permeado 40 PANI/CN 1:2	Permeado I		Permeado II
	1	0,194	0,196
	2	0,197	0,188
	3	0,207	0,186

A DQO, em mg O₂/L, da alimentação e dos permeados é calculada pela Equação 13, obtida pela curva de calibração para baixas concentrações.

$$\text{DQO}_{\text{amostra}} = 680,47 \cdot (A_{\text{branco}} - A_{\text{amostra}}) \quad (13)$$

Onde A_{branco} e A_{amostra} são as absorbâncias da água desmineralizada e da amostra após a digestão.

A Tabela 7 apresenta a concentração de DQO da alimentação e dos permeados e a eficiência de remoção de cada membrana.

Tabela 7 Remoção de DQO

Membrana	Concentração de DQO (O ₂ mg/L)		Remoção (%)
	Alimentação	Permeado	
PES		5,0	91,4
30PANI/CN 1:1		14,4	75,3
40PANI/CN 1:1	58,3	7,7	86,8
30PANI/CN 1:2		15,8	73,0
40PANI/CN 1:2		13,4	77,0

Todas as membranas apresentaram remoção superiores a 73%. SUMISHA et al. (2015) trataram efluentes de lavanderia com membranas de ultrafiltração de PES modificadas com PVP. Eles obtiveram remoção de DQO de 88%, 85% e 83% para as membranas com composição de 10%, 5% e 0% de PVP, respectivamente. Já Velu et al. (2017) trataram efluentes de curtumes com membranas de PES modificadas com partículas de silicato de alumínio (ASP), conseguindo remover 75% da DQO com a razão 80:20 de PES:ASP, contra apenas 36% de remoção com a membrana de controle (100% PES). Esse resultado foi explicado pelo aumento da adsorção promovido pelo efeito de superfície de ASP na matriz polimérica.

Nota-se que a membrana de controle foi a mais eficiente na remoção de DQO, o que não era esperado de acordo com a literatura, porém o ensaio foi realizado em poucas amostras de água, o que compromete a acurácia dos resultados.

5.5 Medições de pH e condutividade

A Tabela 8 traz as medições de pH e condutividade realizadas nos permeados de cada amostra de membrana. O pH médio de todas as amostras atendem aos requisitos da Portaria nº 888/2021. Ressalta-se que não era esperado a remoção de íons dissolvidos com as membranas sintetizadas, portanto não foram feitas comparações entre alimentação e permeado.

Tabela 8 Medições de pH e condutividade

Membrana	Amostra	pH	Média	Condutividade μS.cm⁻¹	Média
PES	I	7,06		93,8	
	II	6,85	6,97 ± 0,09	83,1	104,4 ± 22,9
	III	7,01		136,2	
30 PANI/CN 1:1	I	7,85		87,4	
	II	7,31	7,19 ± 0,60	98,3	98,0 ± 8,5
	III	6,40		108,2	
40 PANI/CN 1:1	I	6,04		94,1	
	II	7,55	6,90 ± 0,63	86,1	88,2 ± 4,3
	III	7,10		84,3	
30 PANI/CN 1:2	I	6,18		82,0	
	II	6,10	6,14 ± 0,04	106,0	94,0 ± 12,0
40 PANI/CN 1:2	I	7,01		83,1	
	II	7,23	7,37 ± 0,36	102,1	100,7 ± 13,9
	III	7,87		117,0	
Portaria nº 888/2021	-	-	6,00 a 9,50-	-	-

5.6 Resultados dos ensaios de permeabilidade

A Tabela 9 traz os volumes de permeado produzidos durante 5 minutos, ou seja, as vazões em diferentes momentos do ensaio de cada amostra de membrana. Os fluxos foram calculados pela Equação (1), sendo a área das membranas igual a 0,0077 m². As permeabilidades foram obtidas pela Equação (2).

Tabela 9 Vazão, fluxo e permeabilidade

Membrana	Amostra	Tempo (min)	Pressão (bar)	Volume (mL)	Vazão (L/h)	Fluxo (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Permeabilidade (L.m ⁻² . h ⁻¹ .bar ⁻¹)
PES	I	0 - 5	1,0	18	0,216	28,052	28,052
		30 - 35	2,1	27	0,324	42,078	20,037
		60 - 65	1,1	21	0,252	32,727	29,752
	II	0 - 5	1,0	56	0,672	87,273	87,273
		30 - 35	NC	NC	-	-	-
		60 - 65	1,0	54	0,648	84,156	84,156
	III	0 - 5	1,6	20	0,240	31,169	19,481
		30 - 35	NC	NC	-	-	-
		60 - 65	NC	NC	-	-	-
30PANI/CN 1:1	I	0 - 5	1,0	60	0,720	93,506	93,506
		30 - 35	1,2	51	0,612	79,481	66,234
		60 - 65	1,1	40	0,480	62,338	56,671
	II	0 - 5	0,9	54	0,648	84,156	93,506
		30 - 35	1,0	42	0,504	65,455	65,455
		60 - 65	1,2	50	0,600	77,922	64,935
	III	0 - 5	1,1	57	0,684	88,831	80,756
		30 - 35	1,1	50	0,600	77,922	70,838
		60 - 65	1,0	48	0,576	74,805	74,805
	I	0 - 5	1,0	55	0,660	85,714	85,714
		30 - 35	1,0	48	0,576	74,805	74,805
		60 - 65	1,0	45	0,540	70,130	70,130
	II	0 - 5	1,3	55	0,660	85,714	65,934
		30 - 35	1,0	48	0,576	74,805	74,805
		60 - 65	1,0	42	0,504	65,455	65,455
	III	0 - 5	1,0	45	0,540	70,130	70,130
		30 - 35	1,0	42	0,504	65,455	65,455
		60 - 65	1,0	40	0,480	62,338	62,338
40PANI/CN 1:1	I	0 - 5	1,2	62	0,744	96,623	80,519
		30 - 35	1,0	46	0,552	71,688	71,688
		60 - 65	1,0	49	0,588	76,364	76,364
	II	0 - 5	1,2	77	0,924	120,000	100,000
		30 - 35	1,1	70	0,840	109,091	99,174
		60 - 65	1,0	63	0,756	98,182	98,182
	III	0 - 5	1,0	98	1,176	152,727	152,727
		30 - 35	1,0	95	1,140	148,052	148,052
		60 - 65	1,0	88	1,056	137,143	137,143
	I	0 - 5	1,0	58	0,696	90,390	90,390
		30 - 35	1,0	52	0,624	81,039	81,039
		60 - 65	1,2	46	0,552	71,688	59,740
	II	0 - 5	1,5	77	0,924	120,000	80,000
		30 - 35	1,0	46	0,552	71,688	71,688
		60 - 65	1,0	44	0,528	68,571	68,571
	III	0 - 5	1,0	60	0,720	93,506	93,506
		30 - 35	NC	NC	-	-	-
		60 - 65	1,0	41	0,492	63,896	63,896

NC = Não coletado.

A Tabela 10 apresenta as médias de vazão, fluxo e permeabilidade para cada momento dos ensaios.

Tabela 10 Médias de vazão, fluxo e permeabilidade por tempo de ensaio

Membrana	Tempo (min)	Média da vazão (L/h)	Média do fluxo (L.m ⁻² . h ⁻¹)	Média da permeabilidade (L.m ⁻² . h ⁻¹ .bar ⁻¹)
PES	0 - 5	0,376 ± 0,210	48,831 ± 27,212	44,935 ± 30,141
	30 - 35	0,324	42,078	20,037
	60 - 65	0,450 ± 0,198	58,442 ± 25,714	56,954 ± 27,202
30PANI/CN 1:1	0 - 5	0,513 ± 0,297	66,623 ± 38,607	66,942 ± 38,998
	30 - 35	0,429 ± 0,251	55,714 ± 32,623	50,632 ± 29,305
	60 - 65	0,414 ± 0,243	53,766 ± 31,585	49,103 ± 29,067
40PANI/CN 1:1	0 - 5	0,465 ± 0,057	80,519 ± 7,347	73,926 ± 32,848
	30 - 35	0,414 ± 0,034	71,688 ± 4,408	71,688 ± 31,276
	60 - 65	0,381 ± 0,025	65,974 ± 3,202	65,974 ± 28,702
30PANI/CN 1:2	0 - 5	0,948 ± 0,177	123,117 ± 23,010	111,082 ± 30,502
	30 - 35	0,844 ± 0,240	109,610 ± 31,177	106,305 ± 31,580
	60 - 65	0,800 ± 0,194	103,896 ± 25,140	103,896 ± 25,140
40PANI/CN 1:2	0 - 5	0,780 ± 0,102	101,299 ± 13,285	87,965 ± 5,774
	30 - 35	0,588 ± 0,036	76,364 ± 4,675	76,364 ± 4,675
	60 - 65	0,524 ± 0,025	68,052 ± 3,202	64,069 ± 3,607

Com exceção da de controle, todas as membranas apresentaram diminuição da permeabilidade com o tempo de ensaio, devido à formação de depósitos. É possível notar que as maiores permeabilidades, de modo geral, foram obtidas com as membranas com razão 1:2 de PANI e argila.

Em relação à membrana de controle, ressalta-se que é a amostra que possui o menor número de dados disponíveis, além de ter sido a primeira a ser ensaiada, estando mais sujeita a erros experimentais. Apesar disso, comparando seus resultados com os das outras amostras, ela pode ser considerada a membrana com menor permeabilidade. Tal conclusão está de acordo com a obtida por Piaia (2017), em que as membranas modificadas com PANI apresentaram valores de permeabilidade maiores que a membrana constituída apenas de PES. Morihama (2016) e Rodrigues (2016) também concluíram em seus trabalhos que nanopartículas de argila aumentavam a permeabilidade de membranas de PVDF e PSf, respectivamente, devido à melhoria na hidrofilicidade.

6 Conclusões e recomendações

Este trabalho estudou alguns dos aspectos relacionados à tecnologia de separação por membranas para tratamento de água e efluentes, como: princípios do transporte; caracterização da estrutura e propriedades; formação de depósitos; e técnicas para aumentar a permeabilidade, principalmente a modificação de membranas. O trabalho experimental focou nos efeitos da adição de polianilina (PANI) e nanopartículas de argila (CN) na fabricação de membranas de polietersulfona (PES), avaliados por meio de ensaios de permeabilidade e de qualidade da água de alimentação e do permeado.

Todas as membranas foram capazes de diminuir a cor (substâncias dissolvidas), a turbidez (sólidos em suspensão), a absorbância de radiação UV-254 nm (compostos orgânicos) e a DQO (matéria orgânica). O pH e a cor de todos os permeados atendem os padrões de potabilidade determinados pela Portaria nº888/2021, que trata dos padrões de qualidade para água potável. Pode-se afirmar também que o uso de aditivos influenciou na eficiência de remoção.

A membrana 40 PANI/CN 1:2 (40% de aditivo, com razão 1:2 de PANI:CN) apresentou o melhor desempenho na diminuição de cor e turbidez, removendo 65,4% da cor e 99,0% da turbidez.

A membrana 30 PANI/CN 1:2 (30% de aditivo, com razão 1:2 de PANI:CN) foi a única que apresentou diminuição da absorbância de radiação UV-254 nm menor que a da membrana de controle (100% PES).

Em relação à remoção de DQO, os resultados obtidos não foram de acordo com os da literatura, em que o uso de aditivos melhoravam a eficiência, visto que a membrana de controle foi a que mais diminuiu a concentração de DQO. A membrana com pior desempenho foi a 30 PANI/CN 1:2, que removeu 73%.

As membranas, de modo geral, apresentaram diminuição da permeabilidade com o tempo de ensaio, devido à possível formação de depósitos. A 30 PANI/CN 1:2 foi a que apresentou maior permeabilidade.

Recomenda-se, para próximos trabalhos, a realização dos ensaios em um número maior de amostras, para melhor precisão e acurácia dos resultados, e a

complementação com dados de porosidade, ângulo de contato, massa molar de corte, e microscopias, além da determinação da eficiência de remoção de carbono orgânico total e bactérias heterotróficas.

7 Referências

- AHMAD, A. et al. Effect of polyaniline on surface properties of polysulfone membrane. **Chemical Engineering Transactions**, v. 56, p. 691–696, 2017.
- 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.
- AHMAD, N. A. et al. Membranes with great hydrophobicity: A review on preparation and characterization. **Separation and Purification Reviews**, v. 44, n. 2, p. 109–134, 2015.
- ALLEN, M. J.; EDBERG, S. C.; REASONER, D. J. **Heterotrophic plate count bacteria - What is their significance in drinking water?** International Journal of Food Microbiology. **Anais...** 1 maio 2004.
- ALMEIDA, E. et al. Reflexões e fragilidades sobre a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em rios. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 14, n. 1, p. 10–10, 24 nov. 2017.
- ARRIBAS, P. et al. Novel and emerging membranes for water treatment by hydrostatic pressure and vapor pressure gradient membrane processes. In: **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. p. 239–285.
- BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA, D. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA/ARGILA MONTMORILONITA.** [s.l: s.n.].
- BENEDETTI, S. **AVALIAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NA QUALIDADE DA ÁGUA: APLICAÇÃO NA RADIOFARMÁCIA.** [s.l: s.n.].
- 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.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. 2021.
- CANEVALO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2004.
- CHARCOSSET, C. Membrane Systems and Technology. In: **Comprehensive Biotechnology, Second Edition**. [s.l.] Elsevier Inc., 2011. v. 2p. 603–618.
- FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual Prático de Análise de Água.** [s.l: s.n.].
- FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS.** [s.l: s.n.].
- G1. **Governo de SP inaugura sistema para aliviar represas do Cantareira.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2014/12/governo-de-sp->

inaugura-sistema-para-aliviar-represas-do-cantareira.html>. Acesso em: 27 nov. 2021.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: [s.n.].

KATO, K. et al. Polymer surface with graft chains. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 2, p. 209–259, 2003.

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, 15 jan. 2010.

LEO, C. P. et al. Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 51–56, 2012.

MACEDO, L. **Sabesp entrega unidade que amplia tratamento de água da Guarapiranga**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2015/07/sabesp-entrega-unidade-que-amplia-tratamento-de-agua-da-guarapiranga.html>>. Acesso em: 27 nov. 2021.

MAI, Z. **Membrane processes for water and wastewater treatment: study and modeling of interactions between membrane and organic matter**. [s.l: s.n.].

MIERZWA, J. C. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria estudo de caso da Kodak Brasileira**. São Paulo: [s.n.].

MIERZWA, J. C. et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78–87, 2008.

MIERZWA, J. C. et al. Anion dopant effects on the structure and performance of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 421–422, p. 91–102, 2012.

MIERZWA, J. C. et al. Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 314, p. 147–158, 2013a.

MIERZWA, J. C. et al. Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 314, p. 147–158, 2 abr. 2013b.

MORIHAMA, A. C. D. **Síntese de membranas planas compostas de PVDF e nanopartículas de argila**. [s.l: s.n.].

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

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. **Desalination**, v. 106, n. 1–3, p. 55–61, 1996.

PAPIEROWSKA, E. et al. Contact angle measurements and water drop behavior on leaf surface for several deciduous shrub and tree species from a temperate zone. **Trees - Structure and Function**, v. 32, n. 5, p. 1253–1266, 2018.

PEINEMANN, K.-V.; NUNES, S. P. **Membranes for water treatment**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010. v. 4

PERTILE, C. et al. Evaluation of membrane microfiltration fouling in landfill leachate treatment. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

PIAIA, A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CONDUTIVA PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES**. [s.l: s.n.]

PIAIA, A.; SILVA, C.; CARLOS MIERZWA, J. **MEMBRANAS CONDUTIVAS COMO SOLUÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO**. 2015.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. [s.l: s.n.]

RAZALI, N. F. et al. Optimisation of polyethersulfone/polyaniline blended membranes using response surface methodology approach. **Desalination**, v. 311, p. 182–191, 5 fev. 2013.

REAL TECH INC. **UV254 Absorbance at 254 nm**. Disponível em: <<https://realtechwater.com/parameters/uv254/>>.

RODRIGUES, R. **Synthesis and characterization of polysulfone/nanoclay/polyethylene oxide composite ultrafiltration membranes**. São Paulo: [s.n.].

ROSEANE DOS ANJOS CLEMENTINO, M. **Determinação do teor de Carbono Orgânico Total (TOC): Metodologia analítica e Aplicações na Indústria Farmacêutica**. [s.l: s.n.].

ROVERI, V.; MUNIZ, C. D. C. **CONTAMINAÇÃO MICROBIOLÓGICA POR ESCHERICHIA COLI**: estudo, preliminar, no canal de drenagem urbana da av. Lourival Verdeiro do Amaral-São Vicente/SP. 2016.

SAGLE, A.; FREEMAN, B. Fundamentals of membranes for water treatment. **the future of desalination in Texas**, p. 1–17, 2004.

SANTOS, R. S. **SAÚDE E QUALIDADE DA ÁGUA: Análises Microbiológicas e Físico-Químicas em Águas Subterrâneas**. **Revista Contexto & Saúde**, 2013.

SHAHKARAMIPOUR, N. et al. Membranes with surface-enhanced antifouling properties for water purification. **Membranes**, v. 7, n. 1, p. 1–18, 2017.

SHIRAZI, S.; LIN, C. J.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 236–248, 2010.

SUBTIL, E. L. et al. Preparation and characterization of a new composite conductive polyethersulfone membrane using polyaniline (PANI) and reduced graphene oxide (rGO). n. December 2019, 2020.

SUMISHA, A. et al. Treatment of laundry wastewater using polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membranes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 174–179, 1 nov. 2015.

VELU, S.; ARTHANAREESWARAN, G.; LADE, H. Removal of organic and inorganic substances from industry wastewaters using modified aluminosilicate-based polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 36, n. 6, p. 1612–1620, 1 nov. 2017.

WANG, J. et al. Nanoscale tailor-made membranes for precise and rapid molecular sieve separation. **Nanoscale**, v. 9, n. 9, p. 2942–2957, 2017.

WENTEN, I. G. MEMBRANE IN WATER AND WASTEWATER TREATMENT. n. November, 2015.

XU, G. R.; WANG, J. N.; LI, C. J. Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations. **Desalination**, v. 328, p. 83–100, 2013.

ZIOUI, D. et al. Membrane Technology for Water Treatment Applications. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, n. 3, 2015.

ZIREHPOUR, A.; RAHIMPOUR, A. Membranes for Wastewater Treatment. **Nanostructured Polymer Membranes**, v. 2, p. 159–207, 2016.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. **DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) EM ÁGUAS E EFLuentes POR MÉTODO COLORIMÉTRICO ALTERNATIVO 1**. [s.l.: s.n.].